Pharmakochemische Wertbestimmung der persisch-afghanischen Gummiharze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der

Universität Bern

von

Leo Schmitz, Bad Neuenahr,

Deutschland.

Von der phil. Fakultät auf Antrag von Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 21. Februar 1929

Der Dekan

Prof. Dr. S. Mauderli.

Ahrweiler / Buch- und Kunstdruckerei Adolph Kirfel / 1929

Pharmakochemische Wertbestimmung der persisch-afghanischen Gummiharze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der

Universität Bern

von

Leo Schmitz, Bad Neuenahr,

Deutschland.

Von der phil. Fakultät auf Antrag von Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 21. Februar 1929

Der Dekan

Prof. Dr. S. Mauderli.

Ahrweiler / Buch- und Kunstdruckerei Adolph Kirfel / 1929

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau gewidmet.

Allgemeines.

Die Prüfungsvorschriften der Pharm. Helv. IV für die persisch-afghanischen Gummiharze lassen bei sämtlichen Drogen zunächst einige Identitätsreaktionen durchführen Zur Wertbestimmung sollen bei Asa foetida S. Z. und V. Z. und der Ascherückstand der Droge bestimmt werden Man könnte sich mit dieser Forderung begnügen, wenn Asa foetida wirklich gut zusammenliegende S. Z. und V. Z. geben würde. Nach Angabe der Pharm. Helv. IV. sollen die S. Z. zwischen 62—85 und die V. Z. zwischen 120—145 liegen. Dabei liefert die vorgeschriebene Methode nur ungenaue Werte, da bei der Verseifung durch das einstündige Kochen mit Kalilauge sehr stark braun gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, in denen der Farbumschlag (Phenolphthalein als Indikator) nur sehr schwer, selbst in der angegebenen Verdünnung, festzustellen ist. Die Pharm. Helv. IV. verlangt nur S. Z. von 62—85 und V Z. von 120—185 für gute Drogen. Im experimentellen Teil wird der Nachweis erbracht, daß selbst geringere Drogen S. Z. und V. Z. geben, die in diesen abgesteckten Grenzen liegen, beste Drogen erbrachten S Z und V. Z., die in diesem schon weiten Rahmen nicht unterzubringen waren. Dies mag auch der Grund sein, warum das deutsche Arzneibuch, Ausgabe 1926 nicht mehr die Bestimmung von S. Z. und V. Z. verlangt, sondern eine Löslichkeit der Droge in Alkohol von 50% fordert. Die Aschebestimmung, die in beiden Pharmakopöen vorgeschrieben ist, dürfte umso berechtigter sein, als durch die Art der Gewinnung der Drogen sehr leicht Verunreinigungen (Wüstensand usw.) in die Droge gelangen können.

Bei Galbanum wird von der Pharm. Helv. IV auf die Bestimmung der S. Z. und V. Z verzichtet, dafür neben der Ausführung einiger Reaktionen eine Löslichkeit der Droge in Alkohol von 50% gefordert und der Aschegehalt auf höchstens 10% bemessen. Diese Bestimmungsmethode findet sich auch im deutschen Arzneibuch.

Wird bei Galbanum wenigstens noch eine Löslichkeitsbestimmung in Alkohol verlangt, so begnügt sich die Pharm. Helv. IV. bei Ammoniacum neben Identitätsreaktionen mit der Aschebestimmung, wohingegen das deutsche Arzneibuch noch eine Löslichkeit der Droge in Alkohol von 60% verlangt.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ergibt sich die unbedingte Notwendigkeit, für die Neuauflage der schweizerischen Pharmakopoe andere Beurteilungsmethoden zu suchen, mit denen es möglich ist, genauere Prüfungsvorschriften, die wirklich auch einen Maßstab für die Beurteilung der Güte der einzelnen Droge abgeben können, auszuarbeiten. So läßt heute Tschirch die Drogen mit indifferenten Mitteln in einzelne Anteile abbauen und an den einzelnen Bestandteilen charakteristische Merkmale herausarbeiten. Diese Methode ist auch für die persisch-afghanischen Gummiharze sehr gut anwendbar; sie liefert Zahlen, die dadurch, daß sie an den einzelnen Anteilen ermittelt wurden, einen sehr guten Einblick in die Zusammensetzung der Droge geben und somit unbedingt für die Neuauflage der schweiz. Pharm. empfohlen werden können.

I.

Asa foetida.

Einleitung:

Bis in den Anfang des vorigen Jahrhunderts reichen die chemischen Untersuchungen der Droge zurück.

Pelletier [1]) gab der Droge folgende Zusammensetzung:

Harz	65%
Gummi	19,44%
Bassorin	11,66%
ätherisches Oel	3,60%
saurer Apfelsaurer Kalk	0,30%
	100,00%

Nach Brandes [2]) enthält Asa foetida zwei Harze, ein in Aether lösliches und ein in Aether unlösliches.

Johnston [3]) stellt das Harz dar, indem er von der weingeistigen Tinktur einen Teil des Alkohols abdestilliert und den Rückstand mit Wasser mischt; das so erhaltene gelbliche Harz soll der Formel C_{20} H_{26} O_5 entsprechen, es färbt sich am Lichte rötlich; bei der Destillation wird es zersetzt, es bilden sich grüne, blau violette oder rotgefärbte Oele, welche mit Kali gewaschen, mit Säure gesättigt und destilliert, ein Ameisensäure und Essigsäure enthaltendes ätherisches Oel geben. Beim Schmelzen des Harzes mit Kalihydrat bildet sich neben flüchtigen Fettsäuren, Protocatechusäure und Resorcin, auf 100 Teile Harz etwa 9,4 Teile Protocatechusäure und 3,4 Teile Resorcin.

Hlasiwetz [4]) stellte aus dem Harz eine kristallisierbare Säure, die Ferulasäure her, welche durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Bleizucker, Abwaschen des Niederschlages mit Weingeist und Zersetzen des in warmem Wasser verteilten Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt wird. Er gab ihr die Formel C_{10} H_{10} O_4. Neben anderen Eigenschaften soll Ferulasäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure geben, bei der trockenen Destillation soll sie ein dickflüssiges nach Phenol und Guajakol riechendes, wahrscheinlich Brenzkatechin enthaltendes Destillat liefern.

---

[1]) Bulletin de Pharmacie 1811
[2]) Trommsdorfs Journal der Pharmacie 1818
[3]) Fehling, Handwörterbuch der Chemie 1871 Seite 800
[4]) Fehling, Handwörterbuch der Chemie 1871 Seite 800

Sommer [1]) isolierte aus Asa foetida das Umbelliferon. „Unter neun von verschiedenen Handelshäusern bezogenen Sorten fand ich, sagt er, daß nur die teuersten erhebliche Ausbeute lieferten, Ordinaere Asa foetida gab nur wenige, die schlechteste Sorte gar keine Kristalle, jedoch konnten noch Spuren von Umbelliferon in dem blauen Oele der letzteren nachgewiesen werden, wenn man dasselbe mit Wasser auskochte. Im Filtrat trat dann nach Zusatz von Ammoniak die charakteristische blaue Farbe zwar schwach aber noch deutlich hervor. Die gereinigten Kristalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

I.		II.	
C	66,46	C	66,75
H	3,83	H	3,82
O	29,71	O	29,43

Hirschsohn [2]), der 12 Asa foetida Sorten untersuchte, teilt dieselbe in zwei Gruppen ein und zwar „in solche, die bei der trokkenen Destillation unter anderen Produkten Umbelliferon und in solche, welche nicht Umbelliferon geben. Die erste Gruppe, also die Umbelliferon gebende, zu welcher die gewöhnlich im europäischen Handel erscheinenden Asa foetida Sorten gehören, zeichnet sich noch durch die Fällbarkeit der alkoholischen Tinktur durch Bleiacetat und die Fluorescenz der Schwefelsäurelösung aus. Die zweite Gruppe, zu welcher die Sorten aus Bombay gehören, wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt und zeigt die Schwefelsäurelösung keine Fluorescenz Auch die Rotfärbung am Lichte kann als Unterschied von der indischen Sorte benutzt werden."

R. W. C. Pierce [3]) stellt die gefundenen Aschegehaltszahlen den Zahlen der Alkohollöslichkeit der Droge gegenüber. Näheres unter „Experimenteller Teil."

Vanillin wurde zuerst von E Schmidt [4]) mit Paul Lemcke und Karl Demmer in der Asa foetida nachgewiesen

Das ätherische Oel wurde von Semmler [5]) untersucht und dabei die Untersuchungen von Hlasiwetz zum größten Teil bestätigt.

S Z. und V Z. bestimmte Kremel [6]). Er fand S. Z. 23,8 und 54,8 V. Z 172 und 236,9.

Nach Dieterich [7]) betrugen die S. Z. bei Asa foetida in lacrimis 55 bei Asa foetida die V. Z. 184 resp. 164.

Beckurts und Brüche [8]) nennen für verschiedene Handelssorten folgende Zahlen:

---

[1]) Archiv der Pharmacie 1859
[2]) Archiv der Pharmacie 1878
[3]) Jahresbericht der Pharmacie 1883, 245
[4]) Jahresbericht der Pharmacie 1886, 100
[5]) Archiv „ „ 1891, 1
[6]) Jahresbericht „ „ 1886, 3
[7]) „ „ „ 1887, 16
[8]) „ „ „ 1892, 21

	S. Z.	V. Z.
Asa foetida in massis	40	181
„ „ depur	29	209
„ „ „	31	224
„ „ in massis	43	205
„ „ in granis	27	206

Eingehend hat A. Tschirch mit Polasek [1]) die Asa foetida studiert Er trennte das Harz in ein in Aether lösliches und ein darin unlösliches. In dem in Aether unlöslichen Anteil konnte er einen Harzalkohol, Vanillin und Ferulasäure nachweisen. Der in Aether lösliche Teil wurde der Hydrolyse mit Schwefelsäure unter Wasserdampfeinleitung unterworfen Es schieden sich Kristalle ab, die durch die Elementaranalyse und Schmelzpunktbestimmung als Umbelliferon indentifiziert wurden Bei der Verseifung mit Kaliumkarbonatlösung fand er Ferulasäure, was er durch eine im Sauerstoffstrom ausgeführte Elementaranalyse bestätigen ließ. Daneben blieb nach Entfernung der Ferulasäure durch dreiwöchentliche Behandlung mit Kalikarbonat ein braun- gelbes Pulver Asaresinotannol, mit der Formel $C_{24}\ H_{34}\ O_5$ zurück. Für den Nachweis, daß sich Umbelliferon aus der Ferulasäure bildet, wurden drei verschiedene Versuche angesetzt. Beim dritten Versuch wurde Ferulasäure mit Schwefelsäure 2 : 3 und das bei der Kalikarbonatverseifung erhaltene Destillat unter Einleitung von Wasserdämpfen erhitzt Hierbei trat die blaue charakteristische Fluorescenz des Umbelliferons auf. Umbelliferon entsteht aus der Ferulasäure durch den Einfluß eines phenolartigen Körpers. Ein weiterer Versuch zeigte dann auch daß Ferulasäure beim vorsichtigen Erhitzen mit Schwefelsäure und Resorcin in Umbelliferon übergeht Die Resultate der Arbeit waren folgende „Reine Tränen von Asa foetida amygdaloides enthielten in 100 Gramm:

In Aether lösliches Harz (Ferulasäureester des Asaresinotannols)	61,40
In Aether unlösliches Harz (freies Asaresinotannol)	0,60
Gummi	25,10
Aetherisches Oel	6,70
Vanillin	0,06
Freie Ferulasäure	1,28
Feuchtigkeit	2,36
Rest (Verunreinigungen)	2,50
	100,00

Das in Aether lösliche Harz war ein Harzester und zwar der Ester der Ferulasäure und des Asaresinotannols, dem die Formel $C_{24}\ H_{34}\ O_5$ zukommt. Aus den Letzteren wurde ein Benzoylderivat $C_{24}\ H_{33}\ O_5$-$C_6H_5\ C\ O$ und ein Acetylderivat $C_{24}\ H_{33}\ O_5$-$C\ H_3\ C\ O$ dargestellt Das Asaresinotannol enthält demnach eine Hydroxylgruppe $C_{24}\ H_{33}\ O_4\ O\ H$. Umbelliferon wurde bei der Schwefelsäurehydrolyse als sekundaeres Produkt erhalten und dasselbe auch aus Ferulasäure synthetisch dargestellt, wobei daneben Guajakol entsteht

[1]) Archiv der Pharmacie 1897, 125

Das Blauöl der Asa foetida hat ebenfalls Tschirch [1]) eingehend untersucht. Er erhielt es durch trockene Destillation des Harzes und Fraktionierung des Destillationsproduktes in dem bei 200—220° übergangenen Anteile.

Tschirch [2]) lieferte den Nachweis, daß die Gummienzyme, die man als Gummiasen bezeichnen kann, beim Erhitzen mit Kalihydrat Pyrrol liefern.

Tunmann [3]) erhielt bei der Mikrosublimation von einem cgr. Asa foetida reichlich wohlausgebildete Kristalle von Ferulasäure, Nadeln, Rosetten, Prismen, Pinselbildungen, die mit Phloroglucin und Salzsäure sofort tiefrot werden und mit Permanganat erwärmt, starken Vanillingeruch ergeben.

Nach der Pharmakopoe helv. ed. quarta besteht Asa foetida aus gelbbraunen Körnern verschiedener Größe, die entweder isoliert oder in eine gelbbraune bisweilen rötliche Grundmasse eingebettet sind. Die Körner sind auf der frischen Bruchfläche porzellanartig weiß. Die Bruchfläche wird beim Betupfen mit Salpetersäure vorübergehend malachitgrün oder gelbgrün, dann gelbbraun

Wird ein Körnchen Stinkasant mit Schwefelsäure erhitzt, so färbt es sich rotbraun; die abgegossene rotbraune Flüssigkeit zeigt, mit Wasser verdünnt und filtriert, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak stark blaue Fluoreszenz. Ein weingeistiger Auszug des Stinkasants gibt mit weingeistiger Bleiacetatlösung einen weißen Niederschlag. Extrahiert man Stinkasant mit einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Weingeist, fügt zu dem Auszuge Eisenchlorid bis zur Trübung und dann das dreifache Volumen Weingeist hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag.

Auf die S. Z. und V Z. und Aschebestimmung wird im experimentellen Teil noch Bezug zu nehmen sein.

Das deutsche Arzneibuch gibt eine Beschreibung der Droge und verlangt eine Löslichkeit der Droge in Alkohol von 50% Beim Kochen von 0.5 gr Asa foetida mit Salzsäure darf sich der ungelöst bleibende Teil nicht blau oder violett färben, was auf Verfälschung mit Galbanum schließen lassen würde; wird nach dem Erkalten das Filtrat mit Ammoniak vorsichtig übersättigt, so soll eine blaue Fluoreszenz auftreten, wohingegen eine kalte Verreibung von 1 gr Asant mit drei Teilen Wasser nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Asant soll höchstens 15% Asche hinterlassen.

Tschirchs Harzuntersuchungen wurden bahnbrechend auf dem Gebiet der Harzchemie, einem Gebiet, das heute auch noch Antwort auf verschiedene Fragen erheischt Dazu kommt, daß bei einer Neuauflage der Schweiz Pharm. neue Untersuchungsmethoden, die einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung kompliziert aufgebauter Harzdrogen gewähren, zu Grunde gelegt werden sollen. Die früheren Untersuchungsmethoden zerlegten den Körper mittels scharf angrei-

[1]) Tschirch Harze und Harzbehälter
[2]) Tschirch und Stevens pharm. Centralhalle 1905 Seite 501
[3]) Tunmann Microchemie und Tunmann in Gehes Bericht 1911, Seite 160

fender Mittel, Verseifungen mit stark wirkenden Alkalien oder Säuren. Führte diese Methode auch meistens zum Ziel, so ist doch zu bedenken, daß dadurch die Möglichkeit einer weitgehenden Veränderung ursprünglich vorhandener Körper besteht, wenn diese Veränderung auch in diesem oder jenem Falle nicht einzutreten braucht. Aus diesen Erwägungen heraus läßt heute Tschirch den Abbau einer Droge nur mit indifferenten Mitteln durchführen, gleichzeitig wird dabei das Ziel verfolgt, den hochwertigsten Anteil der Droge scharf herauszuarbeiten und an diesem die Merkmale für eine Prüfung der Droge auf ihre Güte zu bestimmen.

So versucht Wetzel [1]) zunächst ein Schema für den Untersuchungsgang (Abbau) auszuarbeiten. Da der Verfasser die Prüfung auf Harze aus den verschiedenen Gruppen ausdehnte, ist seine Arbeit als erster Schritt, als Fundament zu betrachten, auf das weiter aufgebaut werden kann. Auf die Arbeit wird im experimentellen Teil noch zurückzukommen sein.

Als neueste Arbeit über Asa foetida sei noch die Veröffentlichung von P. Casparis und M. Baumann [2]) „Beiträge zur Pharmakochemie von Asa foetida" erwähnt. Die Autoren konnten aus Asa foetida durch Sodalösung die freie Ferulasäure isolieren und mit Natronlauge das Resinol ausschütteln. Aus der zurückbleibenden Aetherlösung wurden die beiden Komponenten des Ferulasäureresinolesters, die Ferulasäure und das Asa-Resinol identifiziert, wohingegen der Ferulasäureresinolester selbst nicht nachweisbar war. Dem Asaresinol kommt die Rotfärbung an Licht und Luft zu, da nach Abtrennung des Resinols eine Autoxydation nicht mehr eintrat. Vanillin konnten die Autoren nicht in Asa foetida nachweisen. Diese Tatsache steht im Gegensatz zur Arbeit von Polasek, der den Vanillinnachweis in Asa foetida positiv erbringen konnte. Als Erklärung wird für dieses eigentümliche Verhalten von Casparis darauf hingewiesen, daß ihre Untersuchungen an einem frischen Material vorgenommen wurde und sich somit bei älteren Drogen das Vanillin aus der Ferulasäure durch Oxydation bilde. Dieser Aeußerung kann ich nicht beipflichten, da bei meinen Untersuchungen, und zwar in sämtlichen untersuchten Mustern Vanillin nachgewiesen werden konnte. Unter den Mustern befanden sich eine große Anzahl Drogen, die kaum ein Jahr alt waren. Näheres siehe im experimentellen Teil.

Während die Arbeit von Casparis und Baumann auf die chemische Zusammensetzung der Asa foetida abgestellt ist, wurde bei meiner Arbeit ein anderer Zweck verfolgt, nämlich Bestimmungen für die Qualitätsbeurteilung von Asa foetida für die Neuauflage der Schweiz. Pharm. zu erbringen.

---

[1]) Ueber den Abbau einiger Harze zum Zwecke ihrer Prüfung auf Identität und Reinheit. Inauguraldissertation Bern 1927

[2]) Pharm. Acta. Helv. 1928, S. 163ff.

Experimenteller Teil.

Abbau mit Hilfe indifferenter Mittel.

1 gr in der Kälte fein gepulverte Substanz wurde zweimal nacheinander mit je 20 ccm Aether 24 Stunden lang extrahiert, dann abgefiltert und mit Aether nachgewaschen. Aus dem bei 30° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Rückstand wurde nach Wägung die Löslichkeit der Droge in Aether berechnet.

Das gelblich gefärbte Filtrat des Aetherrückstandes wurde langsam in 300 ccm Petroläther, dessen Siedepunkt unter 40° liegen muß, eingetragen. Der dabei entstehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt. Das an den Glaswänden Anhaftende wurde in Aether gelöst und ebenfalls in Petroläther gefällt. Die gesammelten Petrolätherniederschläge wurden abfiltriert, bei 30° getrocknet und prozentual auf 1 gr der Ursprungssubstanz berechnet. Der Pertrolätherniederschlag war bei der Füllung weiß, wurde beim Trocknen durch Autoxydation zum Teil gelb bis rot.

Zur S. Z. und V. Z. Bestimmung wurde der Niederschlag in Alkohol gelöst und in der Lösung die Werte der S Z. und V. Z. berechnet auf 1 gr Petrolätherniederschlag mit 1/10 n alkoholischer Kalilauge festgelegt

In den vereinigten Petrolätherfiltraten, die farblos waren, wurde ebenfalls die S. Z. und V. Z. mit 1/10 n. alkoholischer Kalilauge, berechnet auf 1 gr Petrolätherlösung, bestimmt.

Der in Absatz 1 erwähnte Rückstand wurde zum weiteren Abbau mit 20 ccm Alkohol 24 Stunden lang ausgezogen. In dem gelblich gefärbten Filtrat wurden die S. Z. und V. Z. mit 1/10 n. alkoholischer Kalilauge, berechnet auf 1 gr der Löslichkeit in Alkohol, festgelegt. Der getrocknete und gewogene Rückstand gab die Werte der Löslichkeit der Droge in Alkohol

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde der Alkoholrückstand mehrmals mit Wasser behandelt, wobei das in der Droge enhaltene Gummi in Lösung ging. Die Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis das ablaufende Wasser in Alkohol keine Trübung mehr hervorrief. Der nach dieser Behandlung getrocknete und gewogene Rückstand lieferte die Zahlen für die Löslichkeit der Droge in Wasser.

Dieser Rückstand wurde zur Bestimmung anorganischer Verunreinigungen verascht und 2 Stunden stark geglüht.

Als Indikator bei der S Z. und V. Z. Bestimmungen diente Phenolphthalein, das in den klaren, höchst schwach gelblich gefärbten Lösungen, außerordentlich scharfe Umschläge ergab.

Abbautabelle.

Droge + 20 ccm Aether.

Aetherrückstand + 20 ccm Alkohol	löslich in Aether + 300 ccm Petroläther

löslich in Alkohol S. Z. und V. Z.	Alkoholrückstand + Wasser	Petroläther-Niederschlag S. Z. und V. Z.	löslich in Petroläther S. Z. und V. Z.

löslich in Wasser	Rückstand geglüht ↓ Aschebestimmung

Der vorbezeichnete Abbau war an den Mandeln und an der braunen Grundsubstanz getrennt vorzunehmen und dabei gleichzeitig die Angaben der Pharmacopoe, die die S. Z. und V. Z. und den Aschegehalt an der Droge selbst ohne weiteren Abbau untersuchen läßt heranzuziehen. Die Pharmacopoe läßt S. Z. und V. Z. folgendermaßen bestimmen:

„Zur Bestimmung der S. Z. übergießt man 1 gr gepulverten Stinkasant mit je 10 ccm weingeistigem und wässerigem halbnormal Kali, und läßt in einem Kolben von 1 Ltr. Inhalt 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen. Man gibt nach dieser Zeit 500 ccm Wasser und 5 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titrirt mit halbnormal Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 multipliziert, ergibt die S. Z. Diese beträgt 65 — 82.

Zur Bestimmung der V. Z. übergießt man 1 gr gepulverten Stinkasant mit 25 ccm weingeistigem halbnormal Kali und kocht 1 Stunde am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit verdünnt man mit 100 ccm Weingeist versetzt mit 10 Tropfen Phenolphthalein und titrirt mit halbnormal Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Lauge mit 28,08 multipliziert, ergibt die V. Z. Diese beträgt 120 — 185.“

Bei den ersten Versuchen, die nach den Angaben der Pharmacopoe durchgeführt wurden, fiel bei der Bestimmung der S. Z. besonders aber der V. Z. die Ungenauigkeit der angegebenen Methode auf, da durch das längere Kochen stark gefärbte Flüssigkeiten entstehen, die den Umschlag selbst in der angegebenen Verdünnung nicht deutlich genug erkennen lassen.

Der nach obigem Schema durchgeführte Abbau ergab für die Löslichkeit der Droge in Aether folgende Zahlenwerte:

A.) Mandeln.

Beschreibung der Droge.

No. 1 Mandeln des Instituts, außen dunkelrot, innen mit ca. 1 mm noch roter Schicht, dann opalartig gelb. Gepulvert zunächst weiß, nach 24 Stunden durch Oxydation rot.
1a Dasselbe, Kontrollversuch.

2 Mandeln des Instituts, rötliche Schicht abgekratzt, dann als weißes Pulver verarbeitet.
2a Dasselbe, Kontrollversuch.

3 Mandeln, Asa foetida naturell, 1927, geliefert von Siegfried A. G, Zofingen. Gelblich weiße Stücke. Bruch porzellanartig weiß. Pulver bleibt weiß.
3a Dasselbe, Kontrollversuch.

4 Mandeln Asa foetida courant 1927, Siegfried A. G. Zofingen. Graubraun, innen weiß. Pulver vollständig weiß
4a Dasselbe, Kontrollversuch.

5 Mandeln, Cäsar und Loretz Sch. H. 8, 1927, gelbliche Mandeln zum Teil in brauner Grundmasse, Stücke glas-teils gummiartig, Pulver weiß.
5a Dasselbe, Kontrollversuch.

6 Mandeln Asa foetida electa 1927, Siegfried A. G. Zofingen, Hellgelbe Stücke, Bruch weiß, gepulvert weiß.
6a Dasselbe, Kontrollversuch.

7 Mandeln Asa foetida F. H. 863 Cäsar und Loretz, 1927. Außen hellgelb, inwendig porzellanartig weiß, gepulvert weiß.
7a Dasselbe, Kontrollversuch.

8 Mandeln Cäsar und Loretz Sch. H. 13 vom Jahre 1927, etwas bräunlich angelaufen, auf dem Bruch weiß mit kleinen Steinchen verunreinigt Gepulvert, nach 24 Stunden rot
8a Dasselbe, Kontrollversuch.

9 Mandeln Cäsar und Loretz, 1927, gezeichnet F. H. 865, außen graubraun, auf dem Bruch weiß, gepulvert weiß.
9a Dasselbe, Kontrollversuch.

10 Mandeln Cäsar und Loretz, gez. B. R. H. 5425, außen gelbbraun, auf dem Bruch opalartig weiß, verunreinigt mit Stengelresten. 1927.
10a Dasselbe, Kontrollversuch.

B) Grundsubstanz:

20 Braune Grundmasse, vorsichtig abgekratzt, ohne Mandeln, bräunlich, gepulvert grau, Cäsar und Loretz, gez. Sch. 14., 1927.
20a Dasselbe, Kontrollversuch.

21 Graubraune Grundmasse, klebrig ,vom Jahre 1927, Cäsar und Loretz, gez. F. H. 726, gepulvert grau.
21a Dasselbe, Kontrollversuch.

22 Braune Grundmasse, hart, Institutsdroge mit Pflanzenresten verunreinigt, mindestens 40 Jahre alt. Fragliches Muster. Gepulvert braun.
22a Dasselbe, Kontrollversuch.

23 Braune Grundmasse, hart, Institutsdroge mit Stengel- und Pflanzenresten verunreinigt, altes Muster, gepulvert braun.
23a Dasselbe, Kontrollversuch.

24 Graue Grundsubstanz, innen weiß, gepulvert gelb, mit Erdresten verunreinigt, Institutsdroge, alt.
24a Dasselbe, Kontrollversuch.

25 Graugelbe Grundmasse, innen noch weiß, 1927, klebrig, Cäsar und Loretz, gez. F. H. 864.
25a Dasselbe, Kontrollversuch.

26 Graubraune Grundmasse. Cäsar und Loretz, gez. F. H. 867, 1927 sorgfältig von Mandeln befreit.
26a Dasselbe, Kontrollversuch.

27 Gräuliche Grundmasse, mit Stengelresten verunreinigt, Cäsar und Loretz, gez. F. H. 866, 1927.
27a Dasselbe, Kontrollversuch.

28 Braun glänzende Grundmasse, Bruch grau, Cäsar und Loretz, 1927, gez. Sch. H. 12.
28a Dasselbe, Kontrollversuch.

29 Graue Grundmasse, klebrig, Bruch grau, Cäsar und Loretz, gez. Sch. H. 9, 1927.
29a Dasselbe, Kontrollversuch.

Mandeln.

No.	Ausgangsgewicht:	Aetherrückstand	in Ather löslich:	in Ather löslich %:
1	1,008	0,543	0,465	46,13
1a	1,0088	0,549	0,4598	45,58

No.	Ausgangs-gewicht:	Aether-rückstand	in Ather löslich:	in Ather löslich %:
2	1,0022	0,5318	0,4704	46,93
2a	1,0061	0,5599	0,4462	44,35
3	1,027	0,361	0,666	64,85
3a	1,019	0,342	0,677	66,43
4	1,08	0,496	0,584	54,0
4a	1,0134	0,4748	0,5386	53,14
5	1,002	0,486	0,5160	51,49
5a	1,0013	0,459	0,5423	54,16
6	1,0008	0,454	0,5468	54,63
6a	1,03	0,4638	0,5662	54,97
7	1,003	0,484	0,519	51,74
7a	1,031	0,469	0,562	54,51
8	0,989	0,530	0,459	46,41
8a	0,992	0,582	0,460	46,37
9	1,014	0,387	0,627	61,83
9a	1,006	0,414	0,592	58,84
10	1,011	0,583	0,428	42,33
10a	1,007	0,577	0,430	42,70
		Grundsubstanz.		
20	0,991	0,427	0,564	56,9
20a	0,945	0,457	0,488	51,61
21	1,005	0,462	0,543	54,03
21a	0,993	0,476	0,517	52,06
22	0,991	0,782	0,209	21,09
22a	1,01	0,794	0,216	21,38
23	0,999	0,646	0,353	35,33
23a	1,005	0,644	0,361	35,92
24	1,015	0,796	0,219	21,57
24a	1,016	0,802	0,214	21,06
25	1,000	0,491	0,509	50,9
25a	1,072	0,535	0,537	50,09

No.	Ausgangs-gewicht:	Aether-rückstand	in Ather löslich:	in Ather löslich %:
26	1,017	0,383	0,634	63,34
26a	1,025	0,384	0,641	62,53
27	1,019	0,579	0,440	43,17
27a	1,025	0,588	0,437	42,65
28	1,000	0,548	0,452	45,20
28a	1,995	0,524	0,471	47,33
29	1,004	0,531	0,473	47,11
29a	1,003	0,519	0,484	48,25

Die Löslichkeit der Droge in Aether, Mandeln sowohl wie Grundsubstanz, bewegt sich zwischen 42–55%, in drei Fällen Nr. 3, 9, 26 wurde sogar eine Löslichkeit in Aether von 60–65% erreicht.

Besonders die Droge Nr. 3 stellt ein außerordentlich gutes Material dar, wie man es sehr selten antrifft. Für die Löslichkeit von Asa foetida in Aether wäre demnach eine Mindestzahl zu verlangen. Auf Grund vorliegender Zahlen müßte die Löslichkeit in Aether mindestens 0,42, was einem Gehalt von 42% entspricht, betragen.

Der in Aether lösliche Anteil nimmt die schwefelhaltigen Oele, Harz, Vanillin, und die Ferulasäure auf, entzieht also der Droge die wichtigsten Bestandteile. Petroläther (unter 40° siedend) scheidet aus dieser Lösung das Harz, Vanillin und Ferulasäure als flockigen Niederschlag aus, wogegen die schwefelhaltigen Oele in Lösung bleiben. Der bis hierhin durchgeführte Abbau gestattet demnach einen guten Einblick in die Zusammensetzung der Droge.

Mandeln:

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petroläther-niederschlag %:
1	0,465	0,2088	10,79
1a	0,4598	0,1052	10,42
2	0,4704	0,1468	14,64
2a	0,4462	0,1406	13,97
3	0,666	0,2376	23,13
3a	0,677	0,2282	22,39
4	0,584	0,1472	13,63
4a	0,5386	0,1462	14,42
5	0,5160	0,111	11,07
5a	0,5423	0,117	11,68

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petroläther-niederschlag %:
6	0,5468	0,156	15,58
6a	0,5662	3,1636	15,88
7	0,519	0,1554	15,49
7a	0,562	0,1424	13,81
8	0,459	0,138	13,95
8a	0,460	0,130	13,10
9	0,627	0,225	22,18
9a	0,592	0,205	20,37
10	0,428	0,122	12,06
10a	0,430	0,108	10,72
		Grundsubstanz:	
20	0,564	0,111	11,2
20a	0,488	0,102	10,79
21	0,543	0,136	13,53
21a	0,517	0,122	12,29
22	0,209	0,052	5,24
22a	0,216	0,05	4,95
23	0,353	0,128	12,81
23a	0,361	0,123	12,23
24	0,219	0,061	6,09
24a	0,214	0,07	6,88
25	0,509	0,108	10,8
25a	9,537	0,123	11,47
26	0,634	0,231	22,70
26a	0,641	0,224	21,85
27	0,440	0,110	10,79
27a	0,437	0,1025	10,—
28	0,452	0,218	21,80
28a	0,471	0,221	22,21
29	0,473	0,151	15,03
29a	0,484	0,152	15,15

Die Petrolätherniederschläge ergaben 10 - 15% in Nr. 3, 9, und 26 sogar 20—23% der Ausgangssubstanz. Droge Nr. 3, die bedeutend höhere Aetherlöslichkeit und einen Petrolätherniederschlag von 23% aufweist, stellt feinste Mandeln dar, bestätigt also unbedingt die Annahme, daß die Höhe dieser beiden Zahlen ein gutes Mittel zur Beurteilung der Droge abgibt. Aus der Untersuchung der Drogen Nr. 22 und 24 läßt sich aus den umgekehrten Verhältnissen die Richtigkeit vorgenannten Schlusses bestätigen: Bei den Drogen 22 und 24 handelt es sich um sehr alte Muster, die stark verfälscht sind. Die Löslichkeit in Aether und auch die Menge des Petrolätherniederschlages ist derart minimal, daß man schon von grober Verfälschung sprechen muß. Bestätigt wird diese Annahme durch die Untersuchungen von Wetzel[1]), der ebenfalls der Ansicht ist, daß eine Verfälschung sich meistens durch Vergrößerung des Aetherrückstandes bemerkbar machen dürfte. Demnach wäre im Petrolätherniederschlag auf eine Mindestmenge abzustellen. Er muß wenigstens 0,10 betragen. Kann das gute Kriterium für die Beurteilung der Droge, gefunden in der Aetherlöslichkeit und im Petrolätherniederschlag, durch die S. Z. und V. Z. im Petrolätherniederschlag verstärkt werden?

Mandeln:

No.	Petroläther-niederschlag:	S. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag:	V. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag:
1	0,1088	154,7	464,1
1a	0,1052	159,9	456,—
2	0,1468	152,8	458,6
2a	0,1406	159,5	468,8
3	0,2376	185,1	295,1
3a	0,2282	192,8	313,3
4	0,1472	224,1	373,6
4a	0,1462	244,5	395,—
5	0,111	291,8	413,5
5a	0,117	276,9	415,3
6	0,156	213,4	444,7
6a	0,1636	217,0	457,9
7	0,1554	176,9	371,6
7a	0,1424	173,8	386,2

[1]) Ueber den Abbau einiger Harze zum Zwecke ihrer Prüfung auf Indentität und Reinheit. Inauguraldissertation Bern 1927.

No.	Petrolätherniederschlag:	S. Z. in 1 gr. Petrolätherniederschlag:	V. Z. in 1 gr Petrolätherniederschlag:
8	0,138	195,4	455,1
8a	0,130	197,3	456,4
9	0,225	124,7	299,2
9a	0,205	123,1	301,—
10	0,122	137,9	344,9
10a	6,108	134,5	350,6
		Grundsubstanz:	
20	0,111	252,7	404,4
20a	0,102	241,6	412,2
21	0,136	226,4	350,6
21a	0,122	229,9	379,2
22	0,052	863,2	1079,—
22a	0,05	897,2	1122,2
23	0,128	215,6	357,7
23a	0,123	221,0	349,8
24	0,061	797,7	1031,8
24a	0,07	776,7	1022,3
25	0,108	150,0	348,9
25a	0,123	153,1	336,6
26	0,231	145,7	333,9
26a	0,224	150,2	329,2
27	0,110	191,2	331,5
27a	0,1025	191,5	328,4
28	0,218	102,9	257,3
28a	0,221	101,5	253,8
29	0,151	148,6	371,5
29a	0,152	147,6	369,1

Die S. Z. schwanken zwischen 102—290. Die V. Z zwischen 253—468. Dagegen liegen die Zahlen bei Nr. 22 und 24 außerordentlich hoch. Zum Vergleich der S. Z. u. V. Z. im Petrolätherniederschlag wurden die von der Droge direkt nach Angabe der Pharm. gefundenen Zahlen gegenübergestellt.

No.	S. Z. von der Droge direkt:	V. Z. von der Droge direkt:
	Mandeln:	
1	108,5	190,—
1a	102,1	192,4
2	109,—	190,8
2a	100,2	187,3
3	56,1	224,4
3a	56,1	224,4
4	42,08	224,4
4a	44,8	232,8
5	60,3	210,4
5a	61,7	221,6
6	80,5	180,9
6a	84,8	189,4
7	74,9	222,1
7a	72,8	226,3
8	81,3	196,3
8a	84,1	190,7
9	53,3	193,5
9a	50,4	193,5
10	42,—	187,9
10a	42,—	187,9
	Grundsubstanz:	
20	109,3	201,3
20a	109,3	204,2
21	121,0	230,0
21a	121,—	224,4
22	56,1	230,—
22a	56,1	227,2
23	67,3	176,7
23a	67,3	176,7
24	33,6	151,4
24a	33,6	151,4

No.	S. Z. von der Droge direkt:	V. Z. von der Droge direkt:
25	112,2	207,6
25a	112,2	207,6
26	81,3	204,8
26a	86,9	204,8
27	100,9	213,2
27a	100,9	213,2
28	78,5	185,1
28a	78,5	185,1
29	95,3	190,6
29a	95,3	190,6

Nach dieser Vorschrift ergaben die Zahlen von einer verfälschten Droge (Nr. 22) dieselben Werte wie bei der hochwertigen Sorte Nr. 3. Als Reinheitskriterien besitzen die Pharmacopoezahlen nicht mehr den ihnen zugedachten Wert. Dazu kommt noch, daß die Umschläge bei der S. Z und V. Z. Bestimmung von der Droge direkt, selbst in der angegebenen Verdünnung nur schlecht zu erkennen sind, da besonders beim Kochen zur Verseifung stark gefärbte Flüssigkeiten resultieren, wohingegen die Bestimmung der S. Z. und V. Z. im Petrolätherniederschlag keine Schwierigkeiten bietet und außerordentlich scharfe Umschläge (Phenolphthalein als Indikator) liefert.

Bedeutend wichtiger scheint mir jedoch die Ueberlegung zu sein S. Z. und V. Z. in dem höchstwertigen Anteil der Droge (Petrolätherniederschlag) festzulegen, da dieser erst einen Einblick in die Zusammensetzung der Droge gestattet.

Jedoch sind im Petrolätherniederschlag auch die S. Z. und V. Z derart differenziert, daß sie nicht als Kennzeichen für die Qualität der Droge zu verwerten sind.

Für die Beantwortung der Frage, stehen die Löslichkeit in Aether und die Menge des Petrolätherniederschlages in einem ursächlichen Zusammenhange, wurde der Petrolätherniederschlag prozentual auf die Löslichkeit in Aether berechnet.

Mandeln

No.	in Aether löslich:	Petrolätherniederschlag:	Petrolätherniederschlag % berechnet auf Aetherlöslichkeit
1	0,465	0,1088	23,39
1a	0,4598	0,1052	22,87
2	0,4704	0,1468	31,20
2a	0,4462	0,1406	31,51

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petrolätherniederschlag % berechnet auf Aetherlöslichkeit:
3	0,666	0,2376	35,67
3a	0,677	0,2282	33,70
4	0,584	0,1472	25,19
4a	0,5386	0,1462	27,14
5	0,516	0,111	21,31
5a	0,5423	0,117	21,57
6	0,5468	0,156	28,54
6a	0 5662	0,1636	28,89
7	0,519	0,1554	29,94
7a	0,562	0,1424	25,33
8	0,459	0,138	30,06
8a	0,460	0,130	28,26
9	0,627	0,225	35,88
9a	0,592	0,205	34,62
10	0,428	0,122	28,45
10a	0,430	0,108	25,11
		Grundsubstanz:	
20	0,564	0,111	19,68
20a	0,488	0,102	26,90
21	0,543	0,136	25,06
21a	0,517	0,122	23,59
22	0,209	0,052	24,88
22a	0,216	0,05	23,14
23	0,353	0,128	36,26
23a	0,361	0,123	34,07
24	0,219	0,061	27,85
24a	0,214	0,07	32,73
25	0,509	0,108	21,02
25a	0,537	0,123	22,90
26	0,634	0,231	36,43
26a	0,641	0,224	34,94

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag	Petrolätherniederschlag % berechnet auf Aetherlöslichkeit
27	0,440	0,110	25,00
27a	0,437	0,1025	23,45
28	0,452	0,218	48,23
28a	0,471	0,221	46,92
29	0,473	0,151	31,92
29a	0,484	0,152	31,61

Das Verhältnis des Petrolätherniederschlages zur Löslichkeit i Aether betrug 20—36% bei Nr. 28: 48%; bei Nr. 28 war das Ver hältnis des Petrolätherniederschlages zur Löslichkeit der Droge in Aethe mit 48% wesentlich höher.

Demnach betrage der Petrolätherniederschlag wenigstens 23% des in Aether löslichen Anteils.

Der Petrolätherniederschlag löste sich leicht in einer gesättigte Natriumsalicylatlösung.

In Fortführung des Abbaues der Droge mit indifferenten Mittel war neben dem Petrolätherniederschlag ein Teil in Petroläther lös lich. (Siehe Abbauschema).

Mandeln:

No.	in Aether löslich:	in Petroläther löslich:	in Petroläther löslich %:
1	0,465	0,3562	35,31
1a	0,4598	0,3546	35,15
2	0,4704	0,3236	32,29
2a	0,4462	0,3056	30,39
3	0,666	0,4284	42,72
3a	0,677	0,4488	44,04
4	0,584	0,4368	40,44
4a	0,5386	0,3924	38,72
5	0,5160	0,405	40,51
5a	0,5423	0,4253	42,47
6	0,5468	0,3908	39,05
6a	0,5662	0,4026	39,08
7	0,519	0,3636	36,25
7a	0,562	0,4196	40,69

No.	in Aether löslich:	in Petroläther löslich:	in Petroläther löslich %:
8	0,459	0,321	32,45
8a	0,460	0,330	33,26
9	0,627	0,402	39,64
9a	0,592	0,387	38,46
10	0,428	0,306	30,26
10a	0,430	0,322	31,97
		Grundsubstanz:	
20	0,564	0,453	45,71
20a	0,488	0,386	40,84
21	0,543	0,407	40,01
21a	0,517	0,395	39,78
22	0,209	0,157	15,84
22a	0,216	0,166	16,43
23	0,353	0,225	22,52
23a	0,361	0,238	23,65
24	0,219	0,158	15,56
24a	0,214	0,144	14,17
25	0,509	0,401	40,1
25a	0,537	0,414	38,61
26	0,634	0,403	39,62
26a	0,641	0,417	40,68
27	0,440	0,330	32,38
27a	0,437	0,3345	32,14
28	0,452	0,234	23,40
28a	0,471	0,254	25,12
29	0,473	0,323	32,17
29a	0,484	0,332	33,11

Die Löslichkeit in Petroläther schwankte zwischen 30—45%. Nur bei No. 22, 23, 24 und 28 lag die Löslichkeit weit unter den vorhin angegebenen Werten. Bei No. 22 und 24 erreichte die Löslichkeit nur den Wert von 15%, während sie bei No. 23 und 28 bis zu 22 resp. 25% anstieg. Vergleicht man daneben die Zahlen für die Löslichkeit

der Droge in Aether, so findet man, daß bei No. 22, 23, 24 der norma Wert von 46—55% nicht erreicht wird, bei No. 22, 24 beträgt die Lö lichkeit in Aether nur 21%, bei No. 23 etwas mehr, 35% Ganz a sonderlich sind die Verhältnisse bei der Droge No. 28; hier ist d Löslichkeit in Aether mit 45% normal, wohingegen die Löslichk im Petroläther mit 22% zu gering ist.

Analog der Löslichkeit in Aether und der Menge des Petroläthe niederschlages betrage die Löslichkeit in Petroläther wenigsten 32% der Droge.

Löslichkeit in Petroläther, prozentual auf die Aetherlöslichke berechnet.

Mandeln:

No.	in Aether löslich	Petroläther löslich	Petrolätherlöslichkeit% berechnet auf Aetherlöslichkeit
1	0,465	0,3562	76,61
1a	0,4598	0,3546	77,13
2	0,4704	0,3236	68,80
2a	0,4462	0,3056	68,49
3	0,666	0,4284	64,33
3a	0,677	0,4488	66.30
4	0,584	0,4368	74,81
4a	0,5423	0,3924	72,86
5	0,516	0,405	78,69
5a	0,5423	0,4253	76,43
6	0,5468	0,3908	71,46
6a	0,5662	0,4026	71,11
7	0,519	0,3636	70,06
7a	0,562	0,4196	74,67
8	0,459	0,321	69,94
8a	0,460	0,330	71,74
9	0,627	0,402	64,12
9a	0,592	0,387	65,38
10	0,428	0,306	71,55
10a	0,430	0,322	74,89

Grundsubstanz.

No.	in Aether löslich	Petroläther löslich	Petrolätherlöslichkeit % berechnet auf Aetherlöslichkeit %
20	0,564	0,453	80,32
20a	0,488	0,386	79,10
21	0,543	0,407	74,94
21a	0,517	0,395	76,41
22	0,209	0,157	75,12
22a	0,216	0,166	76,86
23	0,353	0,225	63,74
23a	0,361	0,238	65,93
24	0,219	0,158	72,15
24a	0,214	0,144	67,27
25	0,509	0,401	78,98
25a	0,537	0,414	77,10
26	0,634	0,403	63,57
26a	0,641	0,417	65,06
27	0,440	0,330	75,00
27a	0,437	0,3345	76,55
28	0,452	0,234	51,77
28a	0,471	0,250	53,08
29	0,473	0,323	68,08
29a	0,484	0,332	68,39

Die S. Z. im Petroläther löslichen Anteil schwanken zwischen 55-123, nur die Droge Nr. 22 lieferte Zahlen von 201 resp. 214. Die V. Z. lagen zwischen 137—246. Auch hier bei den V. Z. erreichte Nr. 22 die höchsten Werte nämlich 269 und 285.

S. Z. und V. Z. im Petroläther löslichen Anteil.

Mandeln.

No.	in Petroläther löslich:	S. Z. in 1 gr des in Petroläther löslichen Anteils:	V. Z. in 1 gr des in Petroläther löslichen Anteils:
1	0,3562	92,6	220,5
1a	0,3546	87,1	209,6
2	0,3236	112,7	218,
2a	0,3056	123,9	238,6

No.	in Petroläther löslich:	S. Z. in 1 gr des in Petrol-äther löslichen Anteils:	V. Z. in 1 gr des in Petr äther löslichen Antei
3	0,4284	102,7	192,5
3a	0,4488	91,9	180,7
4	0,4368	107,	188,9
4a	0,3924	122,1	196,2
5	0,405	88,2	173,1
5a	0,4253	90,5	168,1
6	0,3908	71,—	149,1
6a	0,4026	62,—	155,1
7	0,3636	90,7	151,2
7a	0,4196	85,2	137,6
8	0,321	84,3	184,8
8a	0,330	80,9	196,4
9	0,3964	81,7	149,8
9a	0,3846	76,8	148,3
10	0,306	91,6	183,3
10a	0,322	95,8	191,6
		Grundsubstanz.	
20	0,453	111,4	185,7
20a	0,386	116,2	201,9
21	0,407	111,7	234,3
21a	0,395	120,7	228,9
22	0,157	214,4	285,8
22a	0,166	201,—	269,8
23	0,225	101,7	228,9
23a	0,238	98,5	222,2
24	0,158	72,6	181,1
24a	0,144	70,2	179,2
25	0,401	80,6	188,2
25a	0,414	78,1	182,4
26	0,403	53,4	167,4
26a	0,417	55,1	168,1

No.	in Petroläther löslich:	S.Z. in 1 gr des in Petroläther löslichen Anteils:	V.Z. in 1 gr des in Petroläther löslichen Anteils:
27	0,330	102,—	204, –
27a	0,3345	100,6	201,2
28	0,234	119,9	239,8
28a	0,250	112,2	246,8
29	0,323	104,2	225,8
29a	0,332	106,8	236,5

Wegen der starken Schwankungen ist es nicht möglich, irgendelche allgemein gültigen Forderungen aufzustellen.

Nach dem Abbauschema war der Rückstand, der nach der Beandlung mit Aether zurückbleibt, mit 20 ccm Alkohol mehrmals zu xtrahieren, um Zahlen für die Löslichkeit der Droge in Alkohol zu ewinnen.

Mandeln:

No.	Alkoholrückstand:	Alkohollöslich:	Alkohollöslich %:
1	0,2744	0,2686	26,64
1a	0,2693	0,2797	27,72
2	0,2094	0,3224	32,17
2a	0,2204	0,3395	33,74
3	0,2266	0,1344	13,08
3a	0,222	0,120	11,77
4	0,297	0,199	18,42
4a	0,3005	0,1743	17,2
5	0,3414	0,1446	14,43
5a	0,323	0,136	13,58
6	0,318	0,136	13,58
6a	0,313	0,1508	14,64
7	0,3034	0,1806	18,00
7a	0,306	0,163	15,81

Grundsubstanz:

20	0,304	0,123	12,41
20a	0,338	0,119	12,59
21	0,256	0,202	20,09
21a	0,261	0,215	21,65

No.	Alkoholrückstand	Alkohollöslich	Alkohollöslich %
22	0,707	0,075	7,56
22a	0,716	0,078	7,72
23	0,569	0,077	7,70
23a	0,564	0,08	7,96
24	0,726	0,07	6,89
24a	0,731	0,071	6,98

Die Löslichkeit in Alkohol schwankte demnach von 12—33%. Die geringere Löslichkeit von No. 22, 23, 24 ist hierbei nicht zu berücksichtigen, da schon oben dargetan wurde, daß auf Grund der zu geringen Löslichkeit in Aether, des zu geringen Petroläthernieder schlages und der zu geringen Löslichkeit in Petroläther unbedingt der Schluß gerechtfertigt ist, daß es sich um stark verfälschte Drogen handeln muß. Diese Annahme wird durch die minimale Löslichkeit in Alkohol weiter bestätigt. Vergleicht man die Löslichkeit in Alkohol mit der in Aether so ergibt sich, daß die Summe der Löslichkeit in Aether und Alkohol sich ständig zwischen 66—77% bewegt Dieses Kriterium haben sämtliche Drogen miteinander gemeinsam, nur No. 22 23, 24 bilden aus vorhin besprochenen Gründen eine Ausnahme.

Die Forderung dürfte berechtigt sein, daß die Summen der Löslichkeiten der Droge in Aether und Alkohol wenigstens 66% betragen müssen.

Um die von dem Alhohol aufgenommenen Substanzen etwas näher zu bestimmen, wurden die S. Z. und V. Z., berechnet auf 1 gr Löslichkeit in Alkohol, ermittelt.

Mandeln.

No	in Alkohol löslich	S. Z. berechnet auf 1 gr Löslichkeit in Alkohol	V. Z.
1	0,2686	156,6	271,5
1a	0,2797	150,4	280,8
2	0,3224	174,—	304,5
2a	0,3396	165,2	280,8
3	0,1344	244	572,9
3a	0,120	252	595,8
4	0,199	331,6	483,5
4a	0,1743	315,5	520,6
5	0,1446	186,7	418,5
5a	0,136	198,5	414,8

No.	in Alkohol löslich:	S. Z. berechnet auf 1 gr	V. Z. Löslichkeit in Alkohol:
6	0,136	202,2	606,6
6a	0,1508	200,6	620,—
7	0,1806	170,8	334,9
7a	0,163	172,1	320,5
		Grundsubstanz.	
20	0,123	342,1	634,7
21a	0,119	353,6	660,1
21	0,202	111,8	249,9
21a	0,215	104,3	247,5
22	0,075	228,9	596 9
22a	0,078	220,1	587,1
23	0,077	212,5	425,—
23a	0,08	214,6	429,2
24	0,07	327,1	490,7
24a	0,071	322,5	483,7

Die S. Z. schwanken von 150—320, die V. Z. 250—630. Vergleicht man daneben nochmals die S. Z. und V. Z., die von der Droge direkt gewonnen wurden, so zeigt sich, daß die S. Z. von 42—121 und die V. Z. von 185—232 differieren. Die Pharmacopoe verlangt S. Z. von 65—82 V. Z. von 120— 185. Die in der Einleitung besprochene Literatur gibt wesentlich andere S. Z. und V. Z. an. Wie erklären sich die großen Differenzen bei dem gefundenen Zahlenmaterial? Bei Asa foetida handelt es sich um eine Droge, die nicht einheitlichen Charakter besitzt, deren Zusammensetzung je nach dem Alter und der Gewinnungsart starken Schwankungen unterworfen ist. Ein Kennzeichen für die aufgestellte Behauptung bildet die Farbenänderung an Licht und Luft, die bei frischen Drogen nicht in Erscheinung trat, dagegen um so stärker wurde, je älter die Droge war. Autoxydationserscheinungen haben demnach unbedingt auch ihren Einfluß auf die Zusammensetzung der Grundsubstanzen ausgeübt.

Konnte auch bei Asa foetida nicht der zahlenmäßige Beweis für diese Behauptung geliefert werden, so hat das darin seinen Grund, daß die Umsetzungen infolge der Autoxydation viel langsamer erfolgen, sogar Jahre für diese Entwicklung nötig sind. Aus diesem Grunde sollte man in Zukunft die Beurteilung der Güte der Asa foetida auf Grund von so schwankenden Werten S. Z. und V. Z. fallen lassen und andere Kriterien herausarbeiten, die sich für die Beurteilung durch den Einblick in die Zusammensetzung besser eignen.

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit des in Alkohol unlöslichen Anteils wurde der Alkoholrückstand mehrmals mit Wasser behandelt bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Mandeln.

No.	Wasserrückstand:	Wasserlöslich:	Wasserlöslich%
1	0,1024	0,172	17,06
1a	0,103	0,1663	16,48
2	0,0566	0,1528	15,34
2a	0,042	0,1784	17,73
3	0,126	0,1006	9,79
3a	0,115	0,107	10,50
4	0,059	0,238	22,03
4a	0,0829	0,2176	21,47
5	0,07	0,2714	27,08
5a	0,061	0,262	26,16
6	0,125	0,193	19,28
6a	0,113	0,200	19,41
7	0,0724	0,2310	23,03
7a	0,0825	0,2235	21,67

Grundsubstanz.

20	0,161	0,143	14,42
20a	0,198	0,140	14,77
21	0,117	0,139	13,83
21a	0,116	0,145	14,6
22	0,383	0,314	31,68
22a	0,371	0,345	34,15
23	0,272	0,297	29,72
23a	0,254	0,310	30,84
24	0,353	0,373	36,74
24a	0,356	0,375	36,90

Der Alkoholrückstand wurde solange mit Wasser angezogen, bis das ablaufende Wasser in Alkohol keine Trübung mehr ergab, das ganze Gummi also in Lösung gegangen war. Die Löslichkeit in Wasser — Gummigehalt — betrug 10—27%. Die Drogen Nr. 22, 23, 24 wurden von der Beurteilung ausgeschlossen, weil deren hohen Werte der Löslichkeit in Wasser auf andere Gründe zurückzuführen sind, wenigstens nichts mit dem Gehalt der Drogen an Gummi zu tun haben.

Aus vorstehenden Zahlen dürfte der Schluß zu ziehen sein, daß der Gummigehalt wenigstens 14% betragen muß.

Die Aschezahlen zeigen deutlich, daß es sich bei No. 22, 23, 24, um beigemengte anorganische Verunreinigungen, die in Wasser löslich sind, handeln muß

C. W. C. Pierre[1]) gibt den Aschegehalt der Asa foetida folgendermaßen an:

Asa foetida in Lacrimis 5% Asche 56% in 91%igem Alkohol löslich
„ „ „ Massis 56% „ 26% „ „ „ „
„ „ von 1,77 sp. G. 56% „ 26% „ „ „ „
„ „ „ 1,2 „ „ 12% „ 54% „ „ „ „
„ „ „ strained 25% „ 50% „ „ „ „

Nach Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie III Seite 1093 ist der Unterschied im Aschegehalt der verschiedenen Sorten sehr groß, er ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, in welcher der Aschegehalt verschiedener Proben in Prozent angegeben ist. Ausgelesene Tränen zeigten von 3,2—13,9% Asche, Tränen mit in Massa gemischt 21,5%, in Massa 35,5—62,2%. Pulver 21,5—57,7%. Die aschereiche Asa geht bisweilen unter dem Namen Petraea. Sie wird aus sehr weicher, flüssiger Asa durch Mischen mit Sand hergestellt, um sie transportfähig zu machen. Aber auch sonst ist es in Persien „Handelsbrauch" eine zu weiche Asa mit Sand, Gips, Gummi, zu mischen.

Cäsar und Loretz (1924) erhielten folgende Aschezahlen: lose Mandeln 6%, lose Tränen 2,3%, geblockte Mandeln 11,9, in granis 9,8, in massa 50,3—52,3%.

Nach der Pharmacopoe soll Stinkasant in Körnern nicht mehr als 6 Prozent, Stinkasant in Masse nicht mehr als 15 Prozent Asche hinterlassen.

Der hohe Aschegehalt der Droge hängt zunächst mit der Art der Gewinnung zusammen, als durch das Anschneiden der Pflanze der Saft austritt und Verunreinigungen leicht hineingelangen können, besonders Wüstensand. Eine andere und häufigere Erscheinung dürfte jedoch die der absichtlichen Verfälschung mit Sand, Gips und anderen Stoffen sein. Diesem Unfug entgegenzuwirken, darf keine Pharmacopoevorschrift scharf genug gefaßt sein. Wenn Cäsar und Loretz bei Tränen und Mandeln Aschezahlen von 2,3—11,9 Prozent erhielten, wogegen in Massa über 50 Prozent Rückstand verblieben, so wäre die Forderung berechtigt, nur Mandeln zum arzneilichen Gebrauch zuzulassen. Die Aschezahlen vorliegender Arbeit sind bedeutend günstiger.

Mandeln.

No.	Ascherückstand:	Ascherückstand %:	Ascherückstand von der Droge direkt %:
1	0,0317	3,14	6,06
1a	0,0267	2,65	5,88
2	0,007	0,6	0,72
2a	0,007	0,6	0,81

[1]) Jahresbericht der Pharmacie 1883, S. 245.

No.	Ascherückstand:	Ascherückstand %:	Ascherückstand von der Droge direkt: %
3	0,058	5,64	6,3
3a	0,0406	3,98	5,8
4	0,013	1,2	1,47
4a	0,011	1,08	1,35
5	0,041	4,09	5,01
5a	0,035	3,49	4,32
6	0,009	0,99	1,18
6a	0,009	0,95	1,28
7	0,06	5,98	6,45
7a	0,0642	6,22	6,63
	Ascherückstand vom Aetherrückstand aus bestimmt:		
8	0,057	5,76	5,98
8a	0,0572	5,76	5,83
9	0,0412	4,06	4,88
9a	0,0472	4,69	4,54
10	0,0352	3,48	3,14
10a	0,0342	3,39	3,27
	Grundsubstanz:		
20	0,0516	5,20	5,42
20a	0,0508	5,37	5,35
21	0,0485	4,83	4,74
21a	0,0476	4,79	4,95

No.	Asche-rückstand:	Asche-rückstand: %	Ascherückstand von der Droge direkt %	mit conc. Salz-säure behandelt:
22	0,1926	19,33	43,5	19,26
22a	0,1985	19,65	43,7	19,40
23	0,1895	18,86	33,7	18,03
23a	0,1903	18,93	31,4	18,21
24	0,325	32,19	53,6	31,8
24a	0,314	30,9	52,8	31,2

No	Ascherückstand vom Aetherrückstand aus bestimmt:	Ascherückstand %	Ascherückstand von der Droge direkt %
25	0,058	5,8	6,21
25a	0,062	5,78	6,34
26	0,0321	3,25	3,95
26a	0,0341	3,32	3,84
27	0,0812	7,96	9,12
27a	0,0845	8,24	9,45
28	0,0821	8,21	9,54
28a	0,0802	8,60	9,21
29	0,103	10,25	10,12
29a	0,0987	9,84	10,05

Bei Mandeln bewegte sich der Ascherückstand von 0,6—5,8 Proz., bei der Grundsubstanz von 3,25—10,25 Proz. Die Aschebestimmung von der Droge direkt lieferte ungefähr dieselben Ergebnisse wie die nach dem Abbauschema erhaltenen Werte Eine Ausnahme bildete die Droge No. 24, die von der Droge direkt bestimmt, 53,6 Prozent Asche lieferte und die mit Salzsäure behandelt, noch 31,2 Prozent Rückstand hinterließ. Bei No. 22 und 23 handelt es sich um mindestens 30 Jahre alte Muster, die wohl bedingt durch die früher übliche milde Forderung des Aschegehaltes in den Pharmacopoeen stark verfälscht sind. Je strenger die Forderungen der Pharmacopoeen, desto bessere Drogen dürften geliefert werden. Durch die Behandlung des Ascherückstandes mit conc. Salzsäure gingen zweifelsohne anorganische Stoffe mit in Lösung. Es lag der Schluß nahe, daß beim Ausziehen des in Alkohol unlöslichen Anteils mit Wasser ebenfalls in Wasser lösliche anorganische Verunreinigungen mit in Lösung gehen können. Ein Reagensglasversuch bestätigte diese Annahme bei der Droge No. 22 Aus diesem Grunde mußte zur Aschebestimmung das Abbauschema einer Aenderung unterzogen werden, weil durch die Behandlung des Alkoholrückstandes mit Wasser ein Teil anorganischer Verfälschungsmittel mit in Lösung gehen kann und sich dadurch der Aschegehalt scheinbar wesentlich verringert. Bei den Drogen No. 8—10, 25—29, wurden daraufhin die Aschezahlen direkt am Rückstand des in Aether unlöslichen Anteils bestimmt.

Abbautabelle:

Droge und 20 ccm Aether:

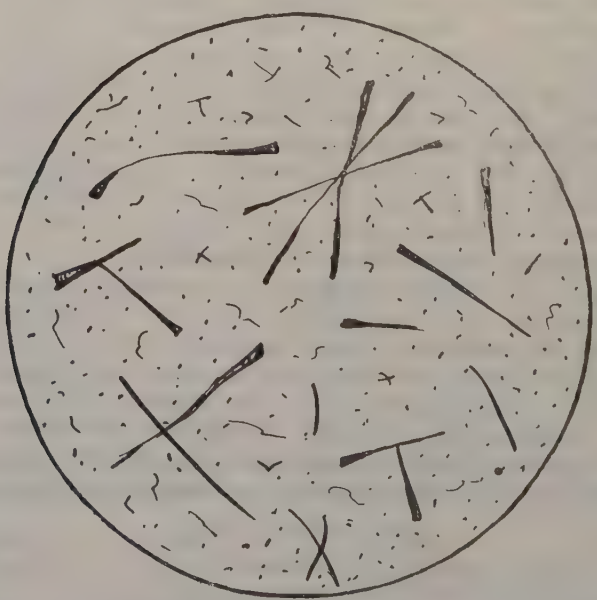
Aetherrückstand — löslich in Aether
300 ccm Petroläther

Aschebestimmung — Petrolätherniederschlag — löslich in Petroläther

S. Z. und V. Z. — S. Z. und V. Z.

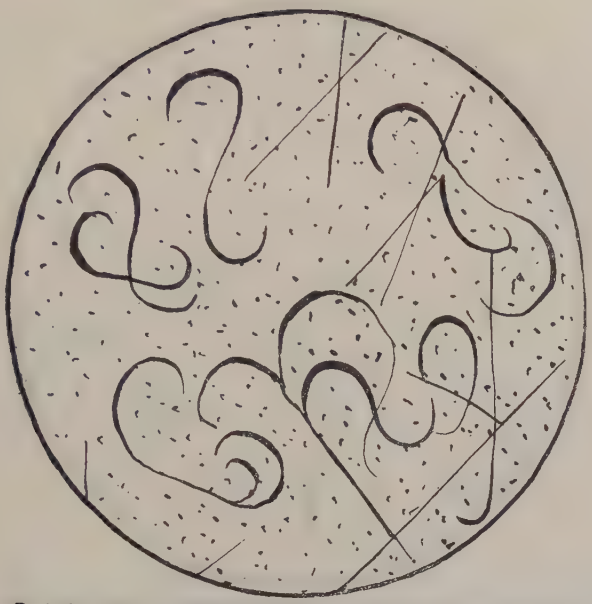
Die Zahlen, die nach diesem Abbauschema gefunden wurden deckten sich ungefähr mit denen, die durch die Abbaubestimmung von der Droge direkt gewonnen wurden. Für die neue Pharmacopoe wäre die Höchstgrenze des Aschegehalts bei Mandeln auf 6 Prozent bei der Grundsubstanz auf 10 Prozent zu bemessen.

War oben der Petrolätherniederschlag als außerordentlich wichtig für den Einblick in die Droge gekennzeichnet worden, so sollte sich diese Annahme noch mehr bei der vorgenommenen fractionierten Microsublimation verstärken. Eine kleine Menge wurde zu diesem Zwecke fein gepulvert und 48 Stunden im Exsiccator auf einem Uhrglase scharf getrocknet und dann zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig der Sublimation unterworfen, die in drei Fraktionen durchgeführt wurde. Beim Oeffnen der Uhrgläser entströmte ein außerordentlich starker Geruch nach Vanillin. Dieser Vanillingeruch ist um so bemerkenswerter, als man in einer Droge, die ausgeprägten Knoblauchgeruch besitzt, kaum dieses feine Aroma des Vanillins erwartet hätte. Die Kristallformen der einzelnen Fraktionen ergaben bei der Betrachtung unter dem Mikroskop folgende interessante Bilder:

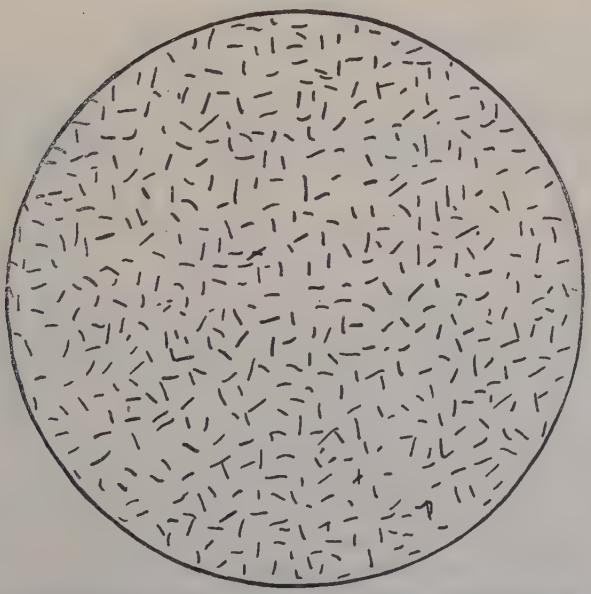


Sublimat vom Petrolätherniederschlag No. 6.

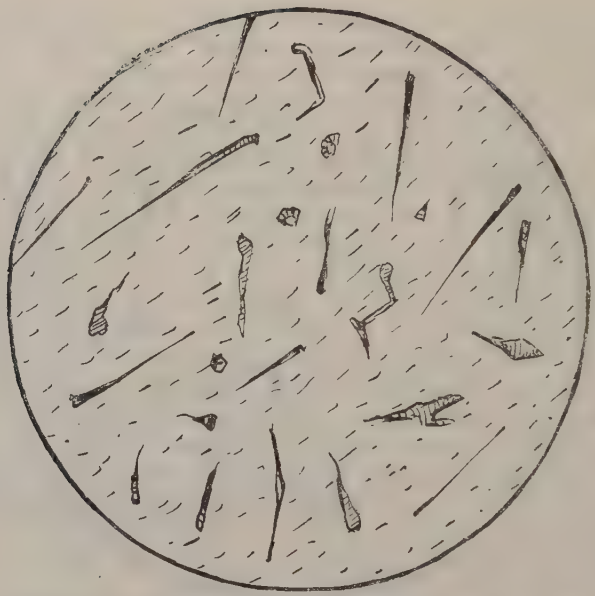
1. Fraktion: Vanillin.



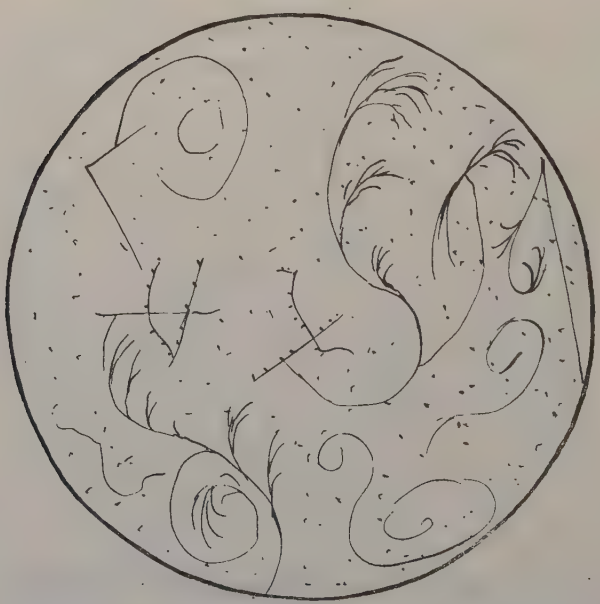
Sublimat vom Petrolätherniederschlag No. 6
2. Fraktion: Ferulasäure.



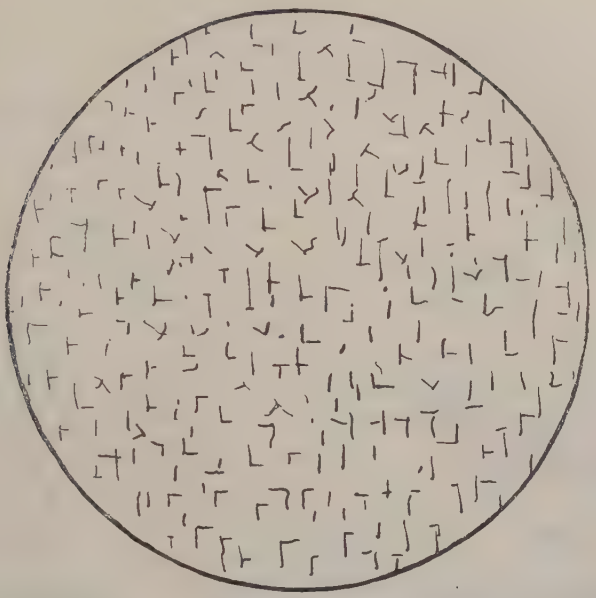
Sublimat vom Petrolätherniederschlag No. 6.
3. Fraktion: Umbelliferon.



Sublimat vom Petrolätherniederschlag No. 22.
1. Fraktion: Vanillin.



Sublimat vom Petrolätherniederschlag No. 22.
2. Fraktion: Ferulasäure.



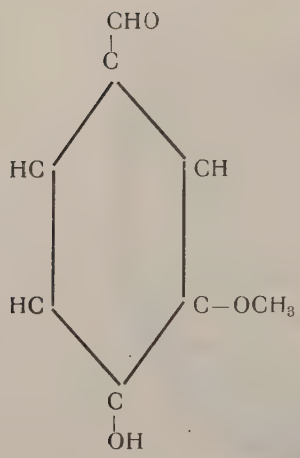
Sublimat vom Petrolätherniederschlag No 22.
3. Fraktion: Umbelliferon.

1. Fraktion: lange spießige Nadeln,

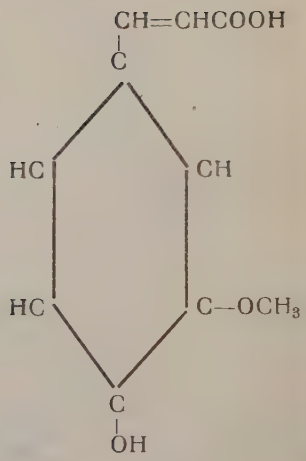
2. Fraktion: halbkreisförmig gebogene, fein langausgezogene Fäden, wie Haarlocken aussehend,

3. Fraktion: kleine Nädelchen, die kreuz und quer verteilt liegen.

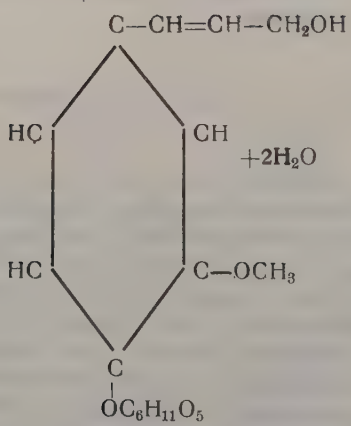
Die oben skizzierten Kristallformen konnten in dieser Reihenfolge bei den Sublimaten sämtlicher Petrolätherniederschläge festgestellt werden, wenn auch die Trennung nicht ganz scharf war, als sich in der 2. Fraktion noch Anteile der 1. und schon Kristalle der letzten Fraktion zeigten. War durch die fraktionierte Sublimation eine augenscheinliche Trennung der einzelnen Bestandteile des Petrolätherniederschlages erfolgt, so wurde dies im weiteren Verlauf an der Indentifizierung gegen einzelne Reagentien festgelegt. 1. Fraktion bestand aus Vanillinkristallen. Das Sublimat gab auf dem Uhrglase mit Phloroglucin und konzentrierter Salzsäure versetzt, Rotfärbung, die im Verlauf von 24 Stunden in braun überging. Geben nun auch andere organische Verbindungen die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion? Untersucht wurden:



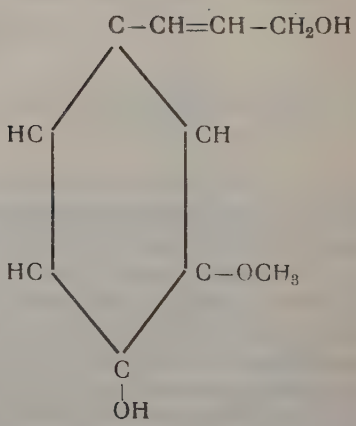
Vanillin



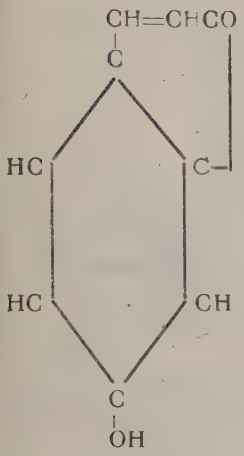
Ferulasäure



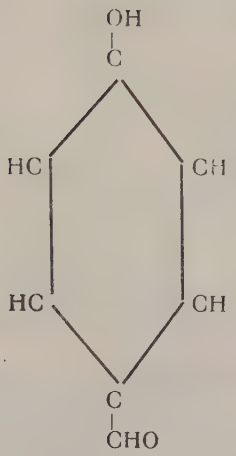
Coniferin



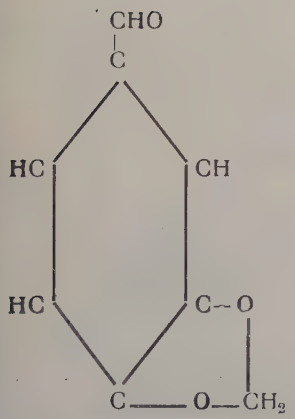
Coniferyl-Alkohol



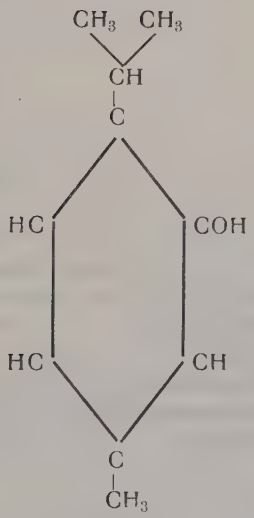
Umbelliferon



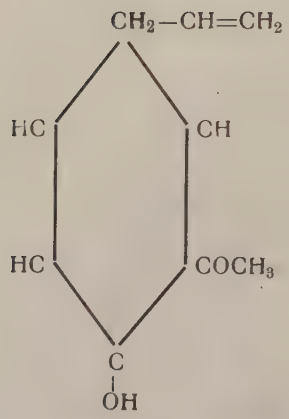
P. Oxybenzaldehyd



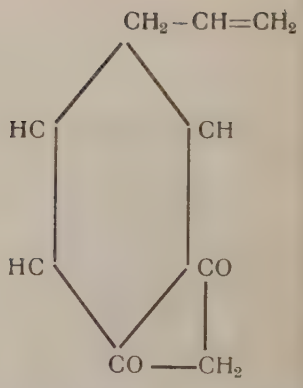
Piperonal



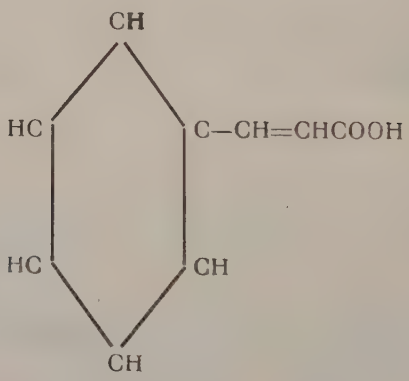
Thymol



Eugenol



Safrol



Zimmtsäure

Vanillin	mit	Phloroglucin	+	HCL	=	Rotfärbung.
Ferulasäure	„	„		„	=	Rotfärbung.
Umbelliferon	„	„		„	=	keine Reaktion.
Coniferin	„	„		„	=	purpurrot.
Coniferylalkohol	„	„		„	=	Rotfärbung.
P. Oxybenzaldehyd	„	„		„	=	Gelbfärbung
Piperonal	„	„		„	=	Zinnoberrote Färbung dann Niederschlag.
Thymol	„	„		„	=	keine Reaktion
Eugenol	„	„		„	=	Rotfärbung
Safrol	„	„		„	=	Karminrot
Zimmtsäure	„	„		„	=	keine Reaktion

Nach Beilstein[1]) geben die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auch die Pentosen, die Glukuronsäure und alle Verbindungen, die eine Allylgruppe oder eine substituierte Allylgruppe enthalten. Der Nachweis des Vanillins war neben der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion durch den typischen starken Vanillingeruch gegeben.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, nimmt Casparis an, daß Vanillin in Asa foetida als ein Sekundärprodukt aufzufassen sei und sich erst aus der Ferulasäure bilde. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Ferulasäure und Vanillin macht die Annahme wahrscheinlich. Zum positiven Nachweis der Umsetzung von Ferulasäure in Vanillin wurde reine Ferulasäure der Mikrosublimation unterworfen. Das Sublimat war ein Gemisch von Ferulasäure und Vanillinkristallen. Ebenfalls trat der aromatische Geruch des Vanillins stark hervor. Somit dürfte die Annahme von Casparis, bei Asa foetida bilde sich erst das Vanillin als Sekundärprodukt aus der Ferulasäure, bewiesen sein.

Die 2. Fraktion erwies sich als Ferulasäure, sie ergab mit Bleiacetat, Bleizucker, gelben Niederschlag von ferulasaurem Blei.

Die 3. Fraktion ergab mit Ammoniak versetzt blaue Fluoreszenz, die nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure sehr stark hervortrat. Die Reihenfolge der Sublimate Vanillin, Ferulasäure, Umbelliferon, deckt sich demnach mit den Schmelzpunkten, die auch in dieser Reihenfolge liegen: Vanillin 81°, Ferulasäure 168,5°, Umbelliferon 224°.

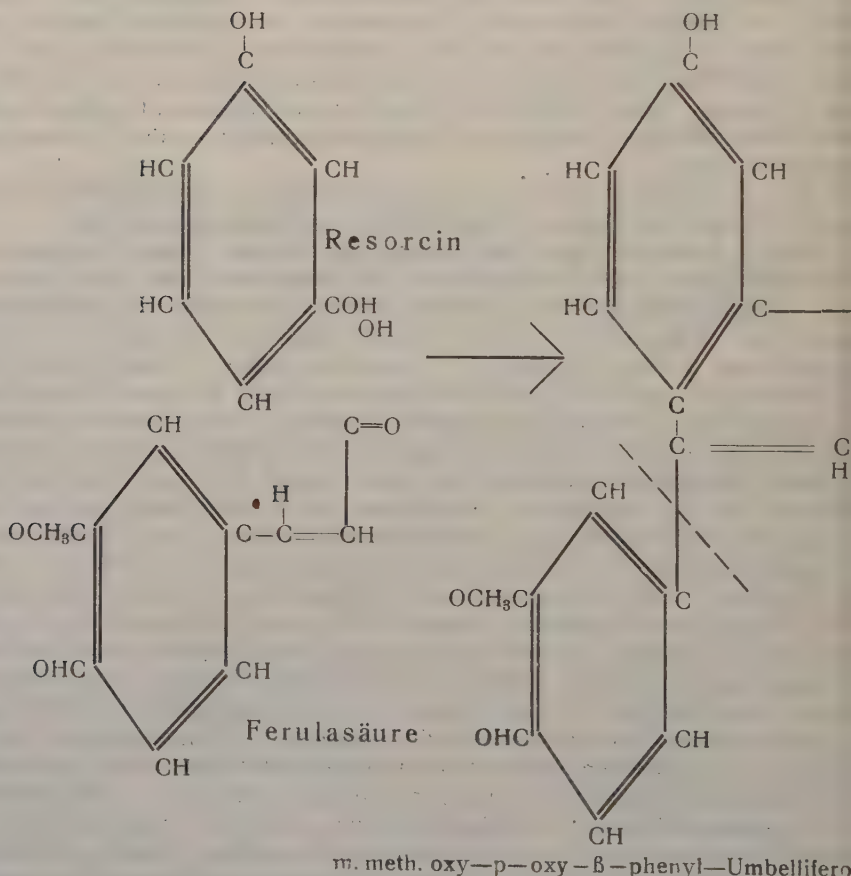
Wetzel[2]) unterwarf ebenfalls einen kleinen Teil des Petrolätherniederschlages der Mikrosublimation, wobei er ein großes Sublimat erhielt, das unter dem Mikroskop die für Ferulasäure charakteristischen kleinen Nädelchen erkennen ließ. Sehr wenig von dem Sublimat behandelte er mit Ammoniak, die Lösung blieb vollständig farblos und zeigte keine Blaufärbung. Umbelliferon konnte er also nicht nachweisen, trotzdem bei meinen Versuchen die blaue Floureszenz in der 3. Fraktion beim Behandeln mit Ammoniak sehr stark hervortrat. Mit Phloroglucin-Salzsäure behandelt gab das Sublimat Wetzels die für die Ferulasäure typische Rotfärbung. Der Schmelzpunkt des Sublimats lag bei 168°, sodaß damit Ferulasäure nach seiner Ansicht sicher erwiesen war. Wetzel übersah hierbei, wie vorhin schon nachgewiesen, daß die Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion bei einer großen Anzahl organischer Verbindungen eintritt und somit nicht als alleinige charakteristische Reaktion für Ferulasäure zu verwerten ist. Z. B. gibt Vanillin diese Reaktion in schönster Weise, das wie oben an anderen Reaktionen und am Geruch nachgewiesen werden konnte, ebenfalls im Petrolätherniederschlag enthalten ist. Aus der Sublimatform (charakteristische kleine Nädelchen) ist ein eindeutiger Schluß nicht zu ziehen, da eine Zeichnung von Wetzel nicht geliefert wurde und somit ein Vergleich mit den von mir erhaltenen Sublimaten nicht möglich ist.

---

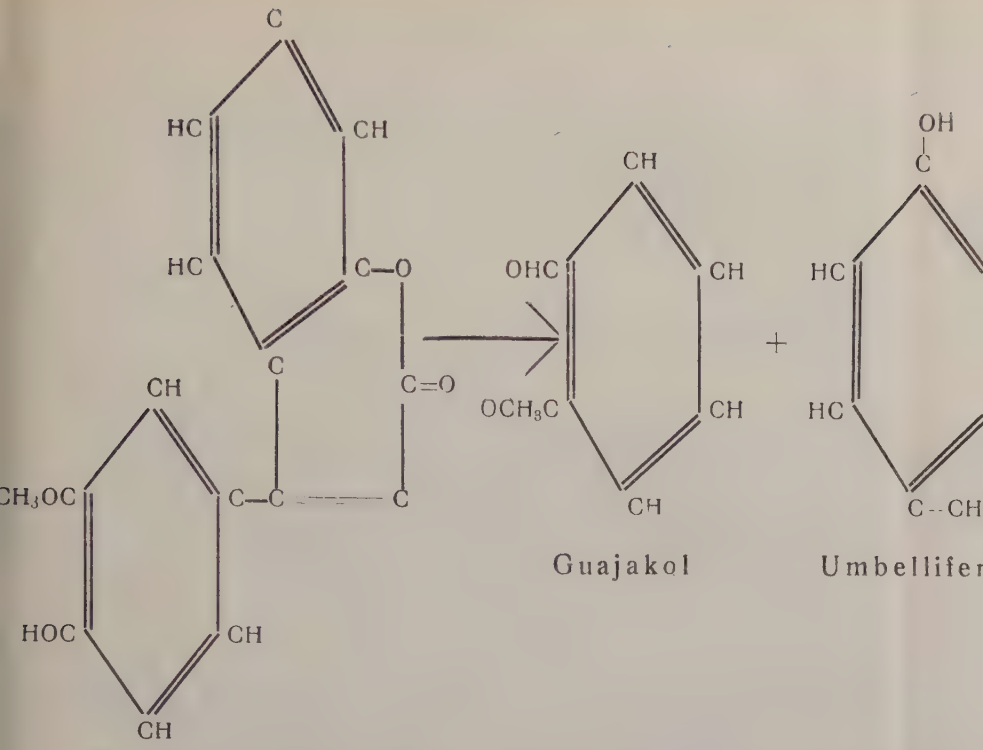
[1]) Beilstein, Prager, Jakobsen, Organische Chemie, Band 6, S. 1099.

[2]) Ueber den Abbau einiger Harze zum Zwecke ihrer Prüfung auf Indentität und Reinheit. Inauguraldissertation Bern 1927.

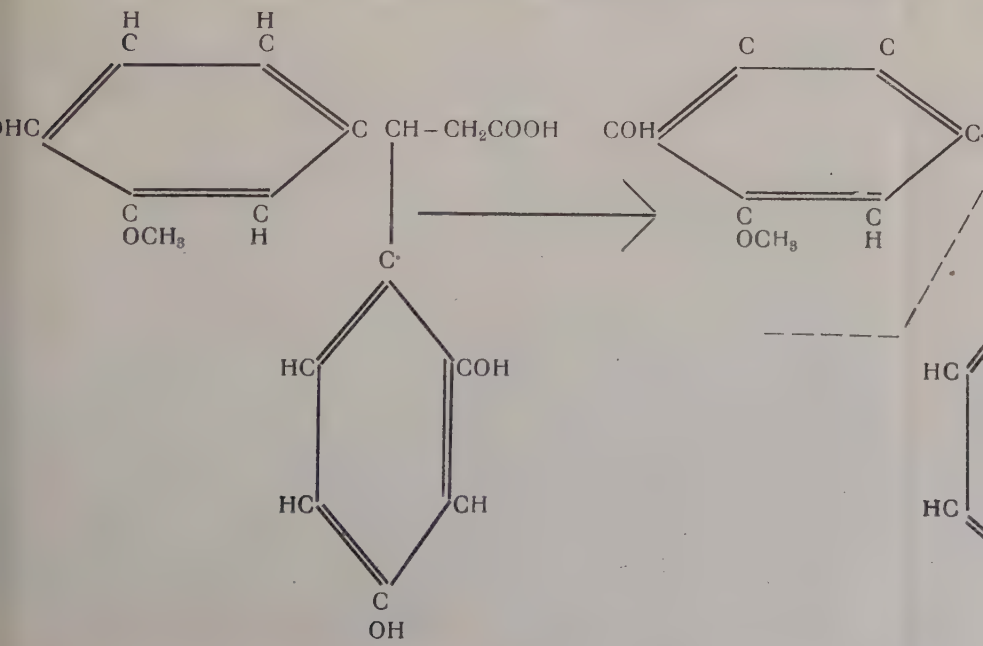
Nach Tschirch Handbuch der Pharmakognosie III Seite 291 ist Um
belliferon im Harz nicht enthalten, entsteht aber durch Umsetzun
aus der Ferulasäure mit Resorcin, wobei gleichzeitig Guajakol auftri



Die Zwischensubstanz zerfällt in Umbelliferon und Guajakol.



Man kann sich aber den Verlauf der Reaktion auch in der Weise denken, daß zunächst ein Diphenylpropionsäurederivat entsteht,



das dann in Umbellsäure bezw. Umbelliferon und Guajakol zerfällt.

Zum Nachweis der Bildung von Umbelliferon aus Ferulasäure wurde der Petrolätherniederschlag mit Resorcin und 55% Schwefelsäure unter Einleitung von Wasserdampf erhitzt. Die Schwefelsäure trübte sich, wurde später klar bräunlich. Das Destillat zeigte starken Guajakolgeruch und auf dem Boden des Kölbchens setzten sich nach einiger Zeit kleine Kristalle ab, die in etwas Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Ammoniak die blaue Flouroszenz, das Charakteristikum des Umbelliferons ergaben. Die Guajakoltropfen auf dem Destillat waren nicht zahlreich genug, um einwandfrei den Nachweis für das gebildete Guajakol zu erbringen; lediglich der Geruch der übergehenden Dämpfe deutete auf Guajakol hin.

Hirschsohn[1]) teilt die Asa foetida in zwei Gruppen ein und zwar in solche, die bei der trockenen Destillation unter anderen Produkten Umbelliferon, und in solche, welche nicht Umbelliferon geben. Der Umbelliferonnachweis konnte im Gegensatz hierzu bei sämtlichen Sublimaten erbracht werden womit Tschirch's Erklärung der Bildung des Umbelliferons aus Ferulasäure und Resorcin neue Beweiskraft erhält.

Zur weiteren Bestimmung der charakteristischen Bestandteile im Petrolätherniederschlag, die im Sublimat sich als Vanillin, Ferulasäure und Umbelliferon erwiesen hatten, wurde eine Schmelzpunktbestimmung des Petrolätherniederschlages versucht. Während man beobachten konnte, daß ein Körper zwischen 80 und 85° schmolz, ging bei ca. 165° ein anderer Bestandteil in den flüssigen Aggregatzustand über. Genau war es nicht möglich, die einzelnen Umwandlungspunkte zu fassen, sodaß dieser Versuch für das vorgenannte Ziel nicht zu verwerten ist.

Wenn Wetzel[2]) den Schmelzpunkt für den Petrolätherniederschlag genau mit 168° ermittelt hat, und daraus den Nachweis der Ferulasäure herleitet, so dürfte es doch wohl kaum möglich sein, in einem Körper, der aus einem Gemisch verschiedener Verbindungen besteht, einen exakten Schmelzpunkt zu bestimmen. Nur vollständig reine Körper geben einen scharfen Schmelzpunkt.

Die gepulverten Drogen No. 1, 2 und 8 färbten sich nach 24 Stunden rosa, später braun, bedingt durch Autoxydation. Für die Beantwortung der Frage, wer ist der Träger der Autoxydation, wurde folgender Versuch angestellt: Von Mandeln, die beim Liegen an der Luft durch Autoxydation rot geworden waren, wurde die rote Schicht abgekratzt und das gelbe Pulver sofort mit 30 ccm Petroläther ausgezogen. Da durch diese Behandlung die ätherischen Oele, die vielleicht als Katalysatoren für die Autoxydation dienen, vom Petroläther ausgezogen werden, hätte die gepulverte Mandelsubstanz nach dieser Behandlung gelb sein und gelb bleiben müssen, da die Wirkung der Katalysatoren aufgehoben war. Interessanterweise verlief der Versuch jedoch umgekehrt. Das gelbe mit Petroläther übergossene Mandelpulver färbte sich nach 12 Stunden schon rot; mithin konnte von einer Katalysatorentätigkeit der schwefelhaltigen Oele keine Rede mehr

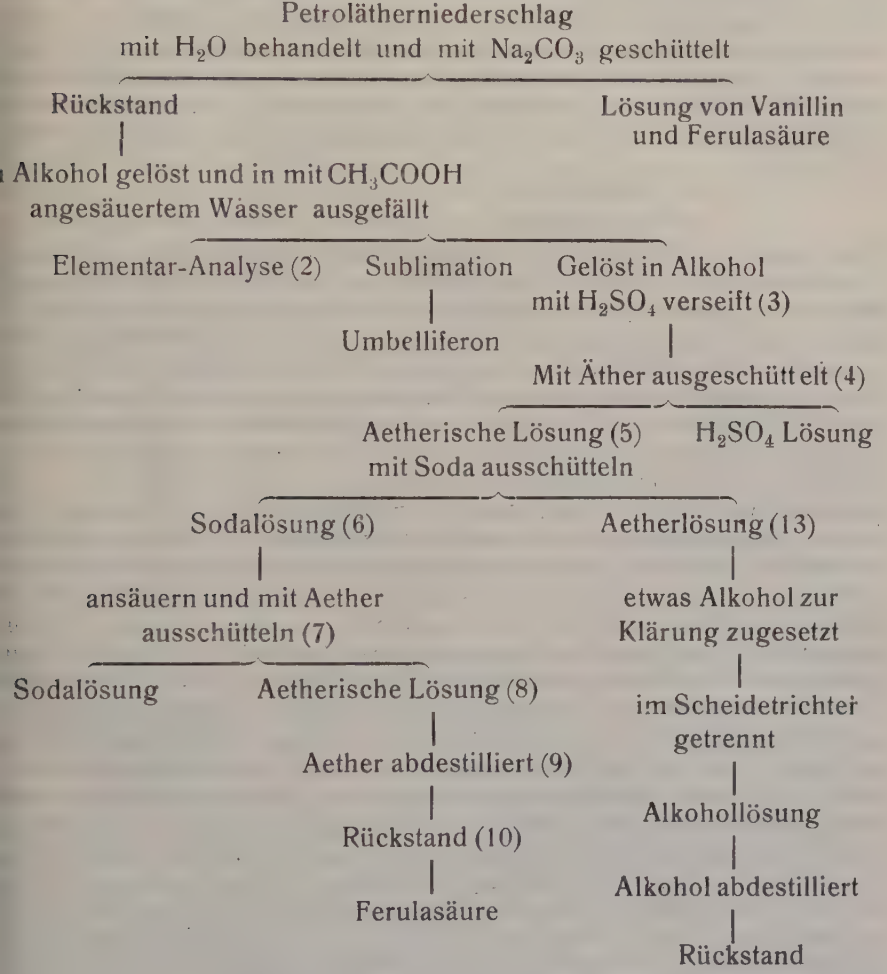
[1]) Archiv der Pharmacie 1878.
[2]) Wetzel Inauguraldissertation Bern 1927.

sein Die Frage, welcher Körper bedingt die Autoxydation, wird weite unten zu beantworten sein, wenn die Trennung der einzelnen Bestand teile durchgeführt wird

War im Petroläther niederschlag durch die fraktionierte Mikrosu blimation die Anwesenheit von Vanillin, Ferulasäure und das gebildet Umbelliferon nachgewiesen, so deutete die zurückbleibende bräunliche schmierige Masse auf das Vorhandensein eines anderen Körpers hin Zur Trennung wurde als Vorversuch ein kleines Quantum Petroläther niederschlag mit Wasser mehrmals gekocht und heiß filtriert Da Filtrat trübte sich beim Erkalten. In der Hitze lösen sich in Wasse Vanillin und Ferulasäure, die so von dem unbekannten Körper abge trennt werden konnten. Als zweiter Vorversuch wurde im Reagenz glas etwas Petroläther niederschlag mit Sodalösung 1:1000 geschüttelt Die Sodalösung wurde auf 1:100, schließlich auf 1:10 konzentrier wobei noch bessere Resultate erzielt wurden. In der Sodalösung sin ebenfalls Vanillin und Ferulasäure löslich; demnach eignet sich auch dieser Versuch zur Trennung. Zur Feststellung, ob die Bildung de Umbelliferons durch die Gegenwart von Ferulasäure und Vanillin be dingt ist, wurde ein Gemisch der beiden zuletztgenannten Substanzen der Mikrosublimation unterworfen. Das Sublimat ergab die Umbelli feronreaktion nicht, da mit Ammoniak versetzt, keine blaue Floureszen auftrat. So entsteht die Frage: ist die Bildung des Umbelliferon durch den Körper, der beim Auskochen mit Wasser oder nach den Schütteln mit Sodalösung ungelöst zurückblieb, bedingt?

Zur Trennung des Harzes von der Ferulasäure und Vanillin wurde die beiden vorhin genannten Methoden derart kombiniert, als der Pe troläther niederschlag zweimal mit Wasser gekocht und nach dem Ab gießen des Wassers mit Sodalösung 1:10 durchgeschüttelt wurde der nach dem Ausschütteln zurückbleibende braune Körper wurde in wenig Alkohol gelöst und in mit Essigsäure angesäuertem Wasse amorph weiß ausgefällt. Beim Trocknen färbte sich der Körper rosa demnach ist die Farbenveränderung an Luft und Licht durch diesen Körper bedingt. Der ausgefällte weiße Körper ist das Protoretin, da sich aber durch Autoxydation in Luft und Licht sehr bald in das ge färbte Teleutoretin umsetzt.

Abbauschema des Petrolätherniederschlages.



Mehrere Versuche zeigten, daß die Lösung in Alkohol nur in leinen Mengen in das angesäuerte Wasser eingetragen werden soll, a man sonst keinen amorphen, sondern einen kolloidalen Niederschlag rhält, der sich zur Weiterverarbeitung wenig eignet. Nach dem rocknen wurde zur Feststellung, ob Ferulasäure und Vanillin durch as Auskochen mit einer 10%igen Sodalösung vollständig entfernt aren, eine Probe bei einer kleinen Flamme der Mikrosublimation nterworfen. Es entstand kein Sublimat, ein Beweis, daß das Heraus-chaffen der Ferulasäure und des Vanillins gelungen war. Erst ein tärkeres Erhitzen ergab ein Sublimat, das, unter dem Mikroskop be-

trachtet, die typische Kristallform des Umbelliferons zeigt: klein kurze Nädelchen, die kreuz und quer verstreut liegen. Das Sublima gab in der Tat auch mit etwas Ammoniak versetzt, stark blau Floureszenz, das Charakteristikum auf Umbelliferon Etwas von der ausgefällten Körper wurde weiter in Alkohol gelöst und mit Phlo roglucin und konzentrierter Salzsäure versetzt. Es trat keine Rotfärbun ein. Die vollständige Trennung war gelungen Ein Teil dieser Ve bindung wurde der Elementralalyse (2) unterworfen. Gefunden wurde

I.	II.
C = 70,30	C = 70,21
H = 6,87	H = 6,86

Ein anderer Teil wurde in wenig Alkohol gelöst und mit 1%ig Schwefelsäure in halbstündigem Kochen am Rückflußkühler verseift (3 die saure, gelblich trübe Flüssigkeit hierauf, ohne zu filtrieren, m Aether geschüttelt (4) und die ätherische Lösung mit Sodalösung 1:100 ausgeschüttelt (5). Dadurch bindet sich die Ferulasäure an die Sod Die im Scheidetrichter von der Aetherlösung getrennte Sodamischung (wurde angesäuert und mit Aether (7) ausgeschüttelt Die Ferulasäur geht jetzt in den Aether über (8). Nach Abdestillieren des Aethers (9 verblieb ein brauner Rückstand (10), von dem ein Teil der Sublimatio unterworfen wurde. Das Sublimat zeigte unter dem Mikroskop d kleinen charakteristischen Umbelliferon-Nädelchen. Die Reaktion eine in Alkohol gelösten Teiles des Sublimats ergab auch, mit Ammonia versetzt, überaus starke Floureszenz mit prachtvoller blauer Farb Allem Anscheine nach hatte sich die Ferulasäure, die, wenn es sic bei dem Körper um den Ferulasäureester handelt, als ein Spaltung produkt bei der Schwefelsäureverseifung (3) zum Schluß hätte nach weisen lassen müssen, in Umbelliferon umgesetzt. Ob die Umsetzun auf das Auskochen des Petrolätherniederschlages mit Wasser zurück zuführen ist, ob die Entfernung der freien Ferulasäure mit eine 10%igen Natriumkabinatlösung zu stark war, oder ob schließlich nac dem Abdestillieren des Aethers der Rückstand etwas zu weit einge dampft wurde, alle diese Fragen mußten bei der neu vorzunehmende Analyse mit berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurde versuch aus dem Petrolätherniederschlag zunächst mit kaltem Wasser das Vanill zu entfernen. Der Erfolg war negativ. Auch ein häufigeres Durch schütteln mit auf 45—50° erwärmten Wasser brachte die Entfernun des Vanillins und der Ferulasäure nicht zustande. Erst eine meh malige Behandlung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung ließ die En fernung des Vanillins und der freien Ferulasäure aus dem Petroläthe niederschlag gelingen. Die Weiterverarbeitung war dieselbe, wie obe angegeben. Nach Abdestillieren des Aethers (9) verblieb ein Rück stand (10), der in etwas Alkohol gelöst, mit alkokolischer Bleiaceta lösung gelben Niederschlag von ferulasaurem Blei, mit Eisenchlori gelbbraunen Niederschlag ergab. Der Schmelzpunkt lag bei 168, Damit war das eine Spaltungsprodukt Ferulasäure identifiziert.

Die nach dem Durchschütteln mit Soda (5) erhaltene Aetherlösun war trübe, milchig. Zur Klärung wurde etwas Alkohol zugesetzt un

lie Schichten voneinander getrennt. Die Alkohollösung fluoreszierte ußerordentlich stark. Nach dem Eindampfen verblieb ein brauner Rückstand, an dem verschiedene Reaktionen zur Identifizierung ausgeführt wurden. Der Körper war leicht löslich in Alkohol. Schwefelsäure nahm ihn mit braunschwarzer Farbe auf. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung entstand ein dunkel gefärbter Niederschlag, mit Kaliumdichromat entstand eine gelbe Fällung. Diese Reaktionen treffen nach Tschirch auf den Harzalkohol, das Asaresinotannol zu. Wegen des geringen Quantums war es leider nicht möglich, durch eine Elementaranalyse einen weiteren Beweis für das zweite Spaltungsprodukt, das Asaresinotannol, zu liefern.

Weiter oben war angegeben worden, daß das weiß ausfallende Protoretin sehr bald eine Veränderung an Luft und Licht durch eingetretene Rotfärbung zeigte. Zur Untersuchung der Frage, inwieweit Luft und Licht für die Umsetzung eine Rolle spielen, wurde eine Droge mit Aether extrahiert, die Aetherlösung in Petroläther gefällt und der Petroläther über dem ausgefallenen Petrolätherniederschlag stehen gelassen, sodaß ein Luftabschluß gewährleistet war, wohingegen das Licht einwirken konnte; zum zweiten wurde der Niederschlag abfiltriert und dieser Niederschlag bei Luft und Licht stehen gelassen. Ein anderer Versuch zur Ausschaltung des Lichtes wurde dahingehend angesetzt, daß der Petrolätherniederschlag unter Petroläther (Ausschluß der Luft) im Dunkeln (Lichtabschluß) aufbewahrt wurde, weiterhin der abfiltrierte Niederschlag unter Zutritt der Luft, aber unter Lichtabschluß einige Tage stehen blieb. Es zeigte sich, daß bei dem Niederschlag, der mit Luft und Licht in Berührung kam, nach einigen Stunden eine Rotfärbung eintrat, wohingegen bei Lichtabschluß die Färbung erst nach einigen Tagen erfolgte. Die Petrolätherniederschläge, unter Luftabschluß aufbewahrt, zeigten keine Veränderung. Somit ist erwiesen, daß die Autoxydation durch den Luftsauerstoff bedingt ist. Das Licht beschleunigt den Vorgang, ist aber nicht unbedingt notwendig. Der rote oxydierte Körper wurde mit nascierendem Wasserstoff zu einem weißen Pulver reduziert und wieder der Einwirkung der Luft überlassen. Die Rotfärbung trat nach einigen Stunden schwach, im Verlauf von 24 Stunden wieder stark ein.

In dem petrolätherlöslichen Anteil befinden sich neben einem Teil des Harzes in der Hauptsache die schwefelhaltigen ätherischen Oele. Nach Schmidt[1]) wird das Asa foetida-Oel mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet eine linksdrehende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,978 bis 0,98 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält 6—8% eines wahrscheinlich mit Pinen identischem Terpens, 20% eines blaugefärbten Oels $(C_{10} H_{16} O)^n$, welches durch Einwirkung von Natrium in Cadinen $C_{15} H_{24}$ übergeht, 45% eines bei 80—85° (unter 9 mm Druck) siedenden Disulfids $C_7 H_{14} S_2$, 20% eines bei 126—127° (9 mm Druck) siedenden Disulfids $C_{11} H_{20} S_2$, sowie geringe Mengen $C_8 H_{18} S_2$ und $C_{10} H_{12} S_2$.

[1]) Pharmazentische Chemie 1896.

Zum Nachweis der schwefelhaltigen Oele wurde der Petroläth abdestilliert und der Rückstand, der den ausgesprochenen Asa foeti (Knoblauch) Geruch aufwies und braun gefärbt war, in Alkohol g löst und auf dem Wasserbad mit Kaliumhydroxyd zusammengeschmolze An dem gebildeten Kaliumsulfid waren die schwefelhaltigen Oele n Bleiacetat, das dann einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid e geben müßte, nachzuweisen. Auf Zusatz von Bleiacetat fiel jedo ein gelber Niederschlag von ferulasaurem Blei aus. Deswegen muß eine Trennung der schwefelhaltigen Oele von dem Harz erfolgen, d durch Ueberdestillieren der Oele mit Wasserdampf versucht wurd Auf dem Destillat, das wieder den ausgeprägten Knoblauchgeru zeigt, schwammen Oeltröpfchen. Das Destillat wurde mit Kaliumh droxyd versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft u zusammengeschmolzen. Eine Probe in Wasser aufgelöst, mit Essi säure angesäuert, ergab einen weißen Niederschlag. Wahrscheinli hatte sich das gebildete Sulfid zu Sulfat oxydiert, das dann mit Bl acetat in der essigsauren Lösung einen Niederschlag von Bleisul ergibt. Um zu einem einwandfreien Ergebnis des Nachweises d Schwefels in dem ätherischen Oel zu gelangen, wurde das mit Wass dampf überdestillierte Oel mit einer kleinen Menge eines Gemisch von Soda und Salpeter zur Trockene eingedampft und geglüht. Ei Probe in Wasser aufgelöst, gab nach dem Ansäuern mit Salzsäu mit Baryumchlorid den weißen Niederschlag von Baryumsulfat. Dur die Behandlung mit einem Gemisch von Soda und Salpeter wird d Schwefel in die Sulfatverbindung übergeführt und als solcher wie ob nachgewiesen.

Nach dem qualitativen Nachweis der ätherischen schwefelhaltig Oele war noch eine quantitative Bestimmung zu versuchen, um vi leicht hierdurch ein weiteres Kriterium für die Güte der Droge zu g winnen. Bekanntlich nimmt Aether aus der Droge neben dem Ha auch das ätherische Oel auf. Aus dieser Lösung wurde mit schwach Kalilauge das Harz abgeschieden und die Lösung der ätherisch Oele in Aether im Scheidetrichter von dem Harzanteil abgetren Nach Verdampfen des Aethers bleiben die ätherischen Oele im Rüc stand, die gewogen und auf das Ausgangsgewicht der in Arbeit g nommenen Asa foetida bezogen, die Menge der ätherischen Oele ergeb sollen. Die Trennung ließ sich jedoch nicht so exakt durchführen, und mußte für ein einwandfreies Resultat ein anderer Weg beschritten werd

Zu diesem Zwecke wurde in einem $1^1/_2$ Liter Rundkolben das G von 7,5 gr gepulverte Asa foetida mit Wasserdampf überdestillie wobei darauf geachtet wurde, daß der Destillationskolben gegen Kä geschützt wurde, um eine vorzeitige Kondensation des Oel-Wass dampf-Gemisches zn verhindern. Das erhaltene Destillat wurde m einer 30%igen Kochsalzlösung ausgeschüttelt und im Scheidetrich mit Aether vermischt und stark geschüttelt. Die sehr schwach gelbli gefärbte Aetherschicht, von der Kochsalzlösung getrennt, wurde bei g wöhnlicher Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen u der Rückstand gewogen. Es wurde von 7,5 gr Ausgangsgewicht

ätherisches Oel von 0,465 gr erhalten, was einem Prozentgehalt von 3,2% entspricht. Diese Zahl liegt etwas unter der von Tschirch, der 6,70% erhielt.

Als Indentitätsreaktion gib die Pharmacopoe an, daß die frische Bruchfläsche von Asa foetida sich beim Betupfen mit einem Tropfen conc. Salpetersäure malachitgrün färben müsse. Die vorgenommene Nachprüfung bestätigte diese Forderung. Ein mit Wasserstoffsuperoxyd unternommener Versuch erbrachte keine Farbänderung. Das Auftreten der malachitgrünen Färbung konnte anscheinend bis heute nicht erklärt werden, da die Literatur keine Angaben darüber, an welchen Bestandteil die Farbenänderung geknüpft ist, enthält. Aus diesem Grunde wurden der Reihe nach das ätherische Oel, Vanillin, Ferulasäure, Asaresinotannol mit conc. Salpetersäure behandelt, doch ohne ein faßbares Ergebnis zu erhalten. Ferulasäure gab wohl eine grünlich gelbliche Färbung, aber keine malachitgrüne. Die Lösung der Asa foetida in Aether und Alkohol brachte auch keine Ergebnisse, dagegen trat im Petrolätherniederschlag, der in etwas Alkohol gelöst wurde, die malachitgrüne Färbung außerordentlich stark auf. Es muß sich also hier um das Protoretin handeln, da der Ferulasäureester, wie in seinen Spaltstücken, dem Asaresinotannol und der Ferulasäure nachgewiesen werden konnte, die Farbreaktion nicht gab. Demnach ist der Ester das Telentoretin und nicht an der Reaktion beteiligt, wohingegen das Protoretin bestimmend für das Eintreten der malachitgrünen Farbe sein muß.

Eine weitere interessante Reaktion liefert die gelbbraune Randschicht der Mandeln von Asa foetida mit Eisenchlorid. Die Randschicht wurde mit Alkohol schnell abgelöst und diese Lösung mit Eisenchlorid versetzt. Die Lösung färbte sich tief dunkelbraun, wohl auf den Gehalt der Randschicht an Tannolen zurückzuführen.

Ergebnisse;

Im Verlauf vorliegender Arbeit konnte der Beweis erbracht werden, daß ein Abbau von Asa foetida mit Hilfe von indifferenten Mitteln möglich ist. Nachgewiesen wurden: Ferulasäure, Vanillin, das gebildete Umbelliferon, ätherisches schwefelhaltiges Oel, und der Hauptbestandteil des Harzes, Ferulasäureester. Neben dem rein wissenschaftlichen verfolgt die Arbeit auch einen praktischen Zweck. Mehrfach wurde in der Arbeit die Ansicht vertreten, wie unzulänglich die Untersuchungsmethoden der Pharm. für die Güte der Droge von Asa foetida sind. Für die neue Pharm. wäre folgende Prüfungsvorschrift zu empfehlen:

Stinkasant bildet Körner verschiedener Größe, die entweder isoliert oder in einer rötlichbraunen Grundmasse eingebettet sind. Stinkasant riecht eigenartig kräftig, knoblauchartig, beim Erwärmen etwas nach Vanillin und schmeckt bitterlich scharf.

Die Randschicht der Körner ist gelb-bräunlich, die frische Bruchfläche, die zunächst porzellanartig weiß ist, läuft nach einiger Zeit an der Luft rötlich an. Mit conc. Salpetersäure betupft, färbt sie sich

zunächst malachitgrün, dann gelbgrün und endlich gelbbraun, dur
Phloroglucin-Salzsäure kirschrot bis violett.

Wird ein Körnchen Stinkasant mit Weingeist geschüttelt, dara
filtriert und ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, so färbt sich d
Flüssigkeit tiefbraun.

Wird 1 g frisch gepulverter Stinkasant zweimal mit je 20 cc
Aether unter Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und der Rüc
stand bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gewogen, so da
sein Gewicht nicht mehr als 0,58 g betragen.

Wird die Aetherlösung langsam in 300 ccm Petroläther (Sdp. unt
40°) eingegossen, der dabei entstehende Niederschlag auf einem Filt
gesammelt, das an den Glaswänden Anhaftende in Aether gelöst un
ebenfalls mit Petroläther gefällt und die Petrolätherniederschläge ve
einigt und gewogen, so darf ihr Gewicht nicht weniger als 0,10
betragen.

Der Petrolätherniederschlag muß in einer gesättigten Natriun
salicylatlösung vollständig löslich sein. Der Petrolätherniederschl
bei kleiner Flamme zwischen zwei Uhrgläsern der fraktionierten M
krosublimation unterworfen, liefert in der ersten Fraktion bei der B
trachtung unter dem Mikroskop lange Nadeln, die stark nach Vanill
riechen und in Alkohol gelöst mit Phloroglucin und Salzsäure ei
rote Lösung geben (Vanillin), in der zweiten Fraktion haarlocke
förmige Kristalle, die in Alkohol gelöst mit weingeistiger Bleiacet
lösung einen gelben Niederschlag liefern (Ferulasäure) und in d
dritten Fraktion kleine Kristallnädelchen, die mit einem Tropfen Ar
moniak versetzt eine stark blau fluoreszierende Lösung (Umbellifero
geben.

Wird der in Aether unlösliche Rückstand zweimal mit je 20 cc
Weingeist ausgezogen, der Rückstand getrocknet und gewogen, so d
sein Gewicht nicht mehr als 0,34 g betragen.

Wird der Rückstand des weingeistigen Auszuges so lange m
Wasser behandelt, bis ein Tropfen des Filtrats in Weingeist eingetrag
keine Trübung mehr hervorruft und der hinterbleibende Rücksta
getrocknet und gewogen, so darf sein Gewicht nicht mehr als 0,20
betragen.

Die Asche von Stinkasant in Körnern darf nicht mehr als 6%, d
in Massen nicht mehr als 10% betragen.

II.

Galbanum.

Einleitung:

Chemisch untersucht wurde Galbanum von Caspar Neumann 730[1]) der das ätherische Oel daraus abdestillierte, wie ihm auch das ei der trockenen Destillation übergehende blaue Oel bekannt war.

Pelletier[2]) fand in 100 Teilen 6 Teile ätherisches Oel, 67 Teile larz, 19 Teile Gummi und 8 Teile fremder Beimengungen.

Johnston[3]) untersuchte Galbanum. „Das im Handel vorkommende albanum gibt nur wenig lösliches an Alkohol ab. Beim Verdampfen leibt ein schön dunkel gelb gefärbtes Harz zurück, bei 100° leicht chmelzend, welches kochendem Wasser keine Farbe gibt.“ Er unterarf auch das Harz der Elementaranalyse, worauf nicht mehr einzuehen sich verlohnt, da das Harz aus verschiedenen Körpern besteht nd so eine Elementaranalyse nicht möglich ist.

Sommer[4]) war der erste, der aus Galbanum Umbelliferon isolieren nd nachweisen konnte. Er zog das Gummiharz mit Alkohol aus, estillierte den Alkohol ab und erhitzte das zurückgebliebene Harz olange, bis es nach dem Erkalten fest und brüchig wurde. Bei der lgenden trockenen Destillation des Harzrückstandes ging zuerst ein elbliches, dann ein grünes und zum Schluß ein blaues Oel über. n der Fraktion des blauen Oelanteils zeigte sich die Bildung von ehr oder weniger deutlich ausgebildeter Kristalle, bisweilen sind auch ie Kristalle in dem blauen Oel gelöst und werden dann durch Ausschütteln mit Wasser isoliert Er fand 0,8% Umbelliferon.

Hlasiwetz und Barth[5]) versuchten eine Zerlegung des Harzes nit Kalihydrat. Sie erhielten einen Körper von der Formel $C_6 H_6 O_2$, en sie durch die Elementaranalyse nachweisen konnten und nannten nn Resorzin, „um an seine Entstehung aus Harzen und seine Beiehung zum Orzin zu erinnern.“ Daneben bildete sich noch etwas Oxalsäure und eine Fettsäure.

Schwanert[6]) konnte aus Kampher mit konzentrierter Salpetersäure neben Kamphersäure die sogen. Kamphresinsäure gewinnen. Diesen Versuch wiederholte er bei verschiedenen Gummiharzen, u. a

---

1) A. F. Walter. De oleis vegetabilium essentialibus. Lips. 1745.
2) Bull. Pharm. 497. Analyse du galbanum par Pelletier 1812.
3) Liebigs Ann. der Chemie 44 S. 326 ff.
4) Arch. d. Pharm. 1859, 2. R. S. 9.
5) Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 130, S. 354.
6) „ „ „ „ Bd. 128, S. 122.

auch bei Galbanum. Die erste Einwirkung der Salpetersäure auf da Gummiharz war heftiger wie bei Ammoniacum und die daraus ge wonnene Kamphresinsäure gab ein schmutziges weißes Bleisalz.

Mössmer[1]) erhielt beim Destillieren aus einer Glasretorte m Wasserdämpfen 7% eines flüchtigen Oeles, welches nach der Rekt fikation farblos war und ziemlich lichtbrechend erschien. Bei 16(siedet es und geht ohne Rückstand zwischen 160 und 165° übe Nach dem Abdestillieren des Oeles wurde der harzige Rückstand vo Mössmer mehrmals mit Kalkmilch ausgekocht und das Harz mit Sal säure wieder ausgefällt Das Harz löste sich in gewöhnlichem Aethe und Alkohol, dagegen war es nicht ganz löslich in Alkalien un Schwefelkohlenstoff. Bei der trockenen Destillation erhielt Mössme neben einem Blauoel Umbelliferon, das er durch einige Elementa analysen nachweisen konnte. Seine Zahlenwerte deckten sich m denen von Sommer. Das blaue Oel wurde rektifiziert und daran m Eisenchloridlösung und mit Salpetersäure Reaktionen vorgenomme Mit Eisenchloridlösung bekam er eine grüne, mit Salpetersäure ein gelbrote Färbung. Der Siedepunkt lag bei 289°. Nach der Analys dieses Blauöls stellte er für diesen Körper die Formel $C_{20} H_{30} O$ au Durch Behandlung mit Kalium oder Natrium gewann er hieraus eine Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{30}$. Nach dem Behandeln des Blauöls m wasserfreier Phosphorsäure erhielt er ein gelbliches Oel mit einer schwach bläulichen Schimmer. Siedepunkt 250—253°.

Nach Wallach und Brühl[2]) ist im Oel noch ein Sesquiterpe von der Formel $C_{15} H_{24}$ enthalten.

Nach Vigier[3]) färbt sich Galbanum mit Kalkmilch braun, m tallisches Silber wird nicht geschwärzt (Unterschied von Asa foetic und Ammoniacum), und auf Zusatz von Salzsäure fielen schwachg färbte Harzflocken aus.

Bei Hirschsohn[4]) findet sich die Angabe, daß im Galbanu drei Harzsäuren vorhanden seien und Umbelliferon darin wahrscheinlic in freiem Zustande vorkomme. Derselbe fand auch darin eine kr stallinische Säure, die er Galbanumsäure nannte.

Das Blauöl im Galbanum wurde von Kachler[5]) mit dem blaue Kamillenöl verglichen. Er behandelte das Kamillenöl mit Kalium un wasserfreier Phosphorsäure und fand dabei, daß bei beiden Operatione kein wesentlicher Unterschied im Verhalten des Kamillen- und de Galbanumöls bemerkbar sei. Er analysierte auch das Galbanum- un Kamillenöl nach der Behandlung mit Kalium und kam zu ungefä denselben Ergebnissen.

Nach Hirschsohn[6]) ergaben die persischen Sorten von Ga banum mit Alkohol und dann mit Salzsäure spez. Gew. 1,12 übe gossen gelbliche Solutionen, welche innerhalb einer halben Stun

[1]) Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 129, S. 257.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1888, S. 164.
[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1870, S. 149.
[4]) Tschirch, Harze und Harzbehälter 346, 347.
[5]) Ber. d. chem. Ges. 1871, S. 36 ff.
[6]) Jahresber. der Pharm. 1875, S. 113.

mehr oder weniger rot wurden. Die levantinischen Proben wurden meistens entweder rosa und später rotviolett oder hellblau, oder sie wurden sogleich violett und später hellblau bis blauviolett. Chloralklösung bewirkt bei Galbanum keine Farbenreaktion. Das ätherische Oel, das schwefelfrei ist, bestimmte er durch Verdunstenlassen eines Auszuges der Droge mit Petroläther. Die Menge des in Petroläther löslichen ätherischen Oeles schwankte bei den persischen Sorten zwischen 9 und 26,6%. Den mit Petroläther erschöpften Rückstand behandelte er mit Aether und fand eine Löslichkeit des Galbanumharzes von 48,57 und 63,41%. Hirschsohn ermittelte weiter den Gummigehalt der Droge mit 5,9 bis 17,15%.

I. S. Backer[1]) ermittelte im Jahre 1887 im Galbanum folgende Zusammensetzung: 3,108% ätherisches Oel, 17,828% Gummi, 68,776% Harz, wovon sich 61,2% in Aether lösten und 2,463% anorganische Bestandteile waren.

Tschirch[2]) trennte das Harz zunächst durch Extraktion mit Alkohol vom Gummi ab, das darin ungelöst zurückbleibt, schüttelte dann die alkoholische Lösung solange mit Petroläther durch, bis derselbe farblos ablief, wodurch er eine Abtrennung des ätherischen Oeles erreichen konnte. Nach Abziehen des Alkohols erhielt er einen Harzrückstand von 63.5%, der sich klar und vollständig in Natriumsalicylatlösung (1 : 1) löste. Die klare Lösung wurde in viel Wasser eingegossen, wobei sich der Harzkörper abschied, das freie Umbelliferon aber in der Lösung blieb. Die Lösung gab in der Tat auch die Umbelliferon-Reaktionen. Tschirch erhielt 0,25% Umbelliferon.

Das aus der Natriumsalicylatlösung mit viel Wasser abgeschiedene Harz war ein Resin. Durch Verseifung mit Kalilauge wurde Umbellsäure erhalten, die im Resin nicht vorgebildet ist, sondern sich erst beim Kochen mit Kalilauge aus dem hierbei sich abspaltenden Umbelliferon bildet. Demnach findet sich Umbelliferon in der Droge in gebundener Form, was durch eine Verseifung des Resins mit Schwefelsäure, die Umbelliferon nicht angreift, nachgewiesen werden konnte. Die nach der Verseifung erhaltenen Kristalle wurden umkristallisiert und hiervon der Schmelzpunkt bestimmt und bei der Elementaranalyse als Umbelliferon identifiziert. Umbelliferon ist als das Anhydrid der Umbellsäure aufzufassen.

Die Schwefelsäureverseifung des Resins lieferte neben Umbelliferon noch einen zweiten Körper, das Galbaresinotannol als bräunliches Pulver, das in der Elementaranalyse die Zahlen für die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ ergab. Der Nachweis, daß der Körper ein Harzalkohol ist, die von Tschirch als Resinole bezeichnet werden, wurde durch die Darstellung des Acetyl- und Benzoylester erbracht. Da Galbaresinotannol, ebenfalls Umbelliferon, ein Alkohol ist, so ist im Resin ein Harzäther und kein Harzester vorhanden. Diesem Harzäther würde die Formel

$$C_{18}H_{29}O_2 - OO_6H_3\begin{matrix} O & -CO \\ CH & = CH \end{matrix}$$

[1]) Komm. Ph. G. III. Hager 31.
[2]) Arch. d. Pharm. 1894, S. 104.

zukommen. Die Oxydation des Galbaresinotannols lieferte in Chloroform lösliche Kamphoronsäure $C_3H_2(CH_3)_3(COOH)_3$ Nadeln, Schmelzpunkt 137° und die in Chloroform unlösliche Kamphersäure, $C_5H_5(CH_3)_3(COOH)$ Blättchen Schmelzpunkt 177°.

Untersuchungen von Tschirch[1]) erstreckten sich weiter auf die von Hirschsohn erwähnte Galbanumsäure. Es wurde jedoch an der Stelle, wo man Galbanumsäure hätte finden müssen, Umbelliferon erhalten. Somit kann von einem Vorkommen von Galbanumsäure im Galbanum keine Rede sein.

Tschirch[2]) untersuchte eine andere Probe Galbanumsäure, die er von Dr. Hirschsohn erhielt. Er fand Primarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Sie entstammt also einem mit einem Conipherenharz verfälschten Galbanum.

Nach Tschirch[3]) enthält Galbanum 11,3—16,04% Gummi, dessen Lösung mit Bleiessig, aber nicht mit Bleiacetat gefällt wird. Es enthält Galactose, Arabinose, eine rechts und eine links drehende weitere Zuckerart, sowie einen sauren Körper.

Rosenthaler[4]) konnte im Galbanumgummi keine Pentosen und Methylpentosen nachweisen.

Flückiger[5]) erhielt bei der trockenen Destillation außer Umbelliferon noch ein blau gefärbtes Oel $C_{20}H_{30}O$, welches konstant bei 289° siedete. Dasselbe wird durch Natrium entfärbt und zu schwach riechendem Oele $C_{20}H_{30}$ von 254° Sdp. reduziert. Wahrscheinlich steht jenes blaue Oel in Beziehung zu dem Azulen der Flores Chamomillae.

Nach Gildemeister[6]) liefert der im Galbanumöl enthaltene zwischen 160 und 167° siedende, rechtsdrehende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit Salzsäure eine kristallinische Verbindung, die vollständig mit einem entsprechenden Körper aus Terpentinöl übereinstimmte.

Dieterich[7]) gibt die Sz. für Galbanum mit 21,2 bis 63,4, für die G. V. Z. 116—135 an.

Dieterich fand für Galbanum dep. 0,15 – 2,10% Asche, Beckurts und Brüche erhielten 4,0 – 8,7% Asche.

Die Pharm. Helv. IV. läßt sogar 10% Asche zu.

Nach Tschirch[8]) beträgt die Asche bei granis 1,5 – 4,77%, nicht über 5%, bei in massis nicht über 10%.

Wetzel[9]) erhielt eine Asche von 0,092%. Derselbe Autor nahm weiter einen Abbau der Droge in der Art vor, daß er die Aetherlöslichkeit bestimmte, das in Aether Gelöste im Petroläther fällte und im Petrolätherniederschlag und in dem petrolätherlöslichen Anteil S. Z

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1899, S. 269.
[2]) Tschirch, Handb. d. Pharmakologie III. 2, S. 1102.
[3]) „ „ „ Pharmakognosie III. 2, S. 1102.
[4]) Rosenthaler, Zt. schr. f. an. Chem. 1909, 165.
[5]) Flückiger, Pharmakognosie 27.
[6]) Gildemeister, Aetherische Oele 1916, 395.
[7]) Dieterich, Analyse der Harze.
[8]) Tschirch, Handb. d. Pharmakognosie III. 2, 1103.
[9]) Wetzel, Ueber den Abbau einiger Harze zum Zwecke ihrer Prüfung auf Identität und Reinheit. Inauguraldissertation Bern 1927.

und V. Z. bestimmte. Den Aetherrückstand behandelte er mit Wasser, wobei 21% der Droge als Gummi in Lösung ging. 70% der Droge waren in Aether löslich, der Petrolätherniederschlag betrug 14% und der in Petroläther lösliche Anteil 54%. Bei der Sublimation des Petrolätherniederschlages erhielt er Kristalle von Umbelliferon.

Die Pharm. Helv. IV. gibt zuerst eine Beschreibung der Droge und führt weiter charakteristische Reaktionen auf. Gepulvertes Galbanum mit Salzsäure erwärmt, färbt sich violettrot. Wird diese Flüssigkeit filtriert, und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, so zeigt die Flüssigkeit blaue Fluoreszenz. Erwärmt man ein Körnchen Mutterharz mit Weingeist, gießt von dem Ungelösten ab, fügt zu dem weingeistigen Auszuge Salzsäure und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit violett. Die Löslichkeit in siedendem Weingeist muß wenigstens 50% betragen. Mutterharz soll nach dem Verbrennen höchstens 10% Asche hinterlassen.

Das deutsche Arzneibuch VI 1926 beschreibt zuerst die Droge und verlangt dann die Ausführung einiger Identitätsreaktionen: Nach dem Kochen von 0,5 g Galbanum mit einigen ccm Salzsäure, soll sich der ungelöst bleibende Teil blau bis violett färben. Nach dem Filtrieren dieser Flüssigkeit und Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniakflüssigkeit soll die Mischung besonders bei reichlichem Verdünnen mit Wasser blaue Fluoreszenz zeigen. Die Löslichkeit in Alkohol soll wenigstens 50% und der Aschegehalt von Galbanum nach dem Verbrennen höchstens 10% betragen.

Für die Neuauflage der Schweiz. Pharm. mußten weitere charakteristische Merkmale für die Droge gewonnen werden Die jetzige Pharm. beschränkt sich im wesentlichen auf die Angabe der Alkohollöslichkeit und des Aschegehaltes. Wie bei Asa foetida schon nachgewiesen wurde, ist auch hier ein Abbau mit indifferenten Mitteln zu versuchen, umsomehr, als ein durchgeführter Abbau erst einen besseren Einblick in die Zusammensetzung der Droge gibt und es dadurch möglich wird, bestimmte Zahlenwerte und charakteristische Merkmale für die Güte von Galbanum zu erbringen.

Experimenteller Teil (Galbanum).

Abbau mit Hilfe indifferenter Mittel.

Der Abbau von Galbanum wurde in derselben Weise vorgenommen wie er schon bei Asa foetida durchgeführt wurde. Ein Gramm in der Kälte gepulverte Substanz wurde 2mal mit je 20 ccm Aether übergossen und 24 Stunden lang extrahiert. Nach dem Trocknen des abfiltrierten Rückstandes wurde nach Wägung die Löslichkeit von Galbanum in Aether berechnet.

Das Filtrat wurde vorsichtig in 300 ccm Petroläther eingegossen, der flockige weiße Niederschlag mehrmals mit Aether zur Umkristallisation gelöst und neu ausgefällt. Die vereinigten Petrolätherniederschläge ergaben nach dem Trocknen, das bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, jedenfalls nicht über 30^0 vorgenommen werden darf, die Zahlen für die quantitative Bestimmung des Petrolätherniederschlages. Zur Bestimmung der Sz. und Vz. wurde ein kleines Quantum in säurefreiem Alkohol gelöst und die Werte der Sz. und Vz., berechnet auf 1 gr Petrolätherniederschlag, mit 1/10 N alkoholischer Kalilauge ermittelt (Phenolphthalein als Indikator).

Die Löslichkeit im Petroläther wurde nach Abzug des Petrolätherniederschlages von der Löslichkeit der Droge in Aether errechnet. Auch in dem in Pethroläther löslichen Anteil wurden die Sz. und Vz. ebenfalls mit 1/10 N. alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator bestimmt.

Zum weiteren Abbau wurde der Aetherrückstand zweimal mit je 25 ccm Alkohol extrahiert, um die letzten Reste von Harz zu entfernen. Der Rückstand wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Zur Gummigehaltsbestimmung wurde der Alkoholrückstand solange mit Wasser ausgezogen, bis eine Probe des ablaufenden Wassers in Alkohol keine Trübung mehr hervorrief, sämtliches Gummi also in Lösung gegangen war. Der Rückstand bei 100^0 getrocknet, ergab verglichen an dem Alkoholrückstand die Löslichkeit der Droge in Wasser resp. den Gummigehalt.

Zur Aschebestimmung wurde 1 gr der Droge nochmals mit Aether extrahiert und von dem abfiltrierten Rückstand eine Aschebestimmung vorgenommen. Nach der Eigenart des Galbanums, die infolge der Gewinnung mit Stengelresten und Samenschalen vermischt ist, war ferner eine Bestimmung unerläßlich, in welchem Verhältnis diese Beimischungen zum Gesamtgewicht der Droge stehen.

Abbautabelle.

Droge + 20 ccm Aether

Aetherrückstand + 20 ccm Alkohol		löslich in Aether + 300 ccm Petroläther	
löslich in Alkohol S. Z. u. V. Z.	Alkoholrückstand + Wasser	Petroläther-Niederschlag S. Z. u. V. Z.	löslich in Petroläther S. Z. u. V. Z.
löslich in Wasser	Rückstand		

Zum Vergleich für den Abbau mit indifferenten Mitteln waren die S. Z. und V. Z. und die Aschezahlen, die direkt von der Droge bestimmt wurden, mit heranzuziehen Die Bestimmung erfolgte genau nach der Methode wie sie bei Asa foetida vorgenommen wurde. Auch hierbei fiel die Ungenauigkeit auf. da Phenolphthalein in den stark gefärbten Flüssigkeiten keine scharfen Umschläge ergab.

Beschreibung der Droge.

No. 1 Galbanum in Tränen fein, Siegfried Zofingen. Gelbliche Tränen mit Stengel- und Fruchtresten verklebt. Tränen sauber abgetrennt.

1a Dasselbe, Kontrollversuch.

2 Galbanum in Tränen naturell, Siegfried Zofingen. Gelbliche Tränen, daneben dunkelbraune gummiartige Massen, verklebt mit Stengelteilen und Samenschalenresten, Mandeln ausgelesen.

2a Kontrollversuch.

3 Galbanum massiert naturell, Siegfried Zofingen, braune und schwarze Stücke mit Stengelteilchen und kleinen Steinchen verunreinigt, geringwertige Droge, zur Verarbeitung von den Stengeln befreit.

3a Kontrollversuch

4 Galbanum K. S. Neruda Nandor Budapest. Braune und schwarze Körner und Massen mit Stengeln verunreinigt. Mittlere Qualität zur Verarbeitung Körner und Masse von den Stengeln abgetrennt.

4a Kontrollversuch.

No. 5 Gelblich innen weiße Körner, verklebt mit Stengeln und Fruchtresten. Gute Droge, Stengel und Samenschalen ausgelesen Galbanum 552 Neruda Nandor Budapest.
5a Kontrollversuch.

6 Galbanum. Großmann Hamburg. Weiß gelbliche bis bräunliche Stücke und Klumpen mit Samenschalenresten und Stengelteilen vermischt
6a Kontrollversuch.

7 Galbanum in granis extra fein. Gehe & Co. Dresden. Kleine Mandeln, gelbliche bräunliche Stücke, sehr wenig mit Samen und Stengelresten verunreinigt.
7a Kontrollversuch.

8 Galbanum in Massa D. A. B 6 Gehe & Co. Dresden. Braune Grundmasse, darin öfters Tränen eingebettet, verklebt mit Stengelresten.
8a Kontrollversuch.

9 Galbanum No. 1156 J. Bernhardi Leipzig. Braunschwarze harte Stücke, einzelne hellere Körner.
9a Kontrollversuch.

Löslichkeit in Aether.

No.	Ausgangsgewicht:	Aetherrückstand:	in Aether löslich:	in Aether löslich %:
1	1,0206	0,4426	0,578	56,62
1a	1,025	0,446	0,579	56,55
2	1,006	0,348	0,658	65,40
2a	1,052	0,358	0,704	65,98
3	1,0264	0,3364	0,690	67,22
3a	1,00	0,325	0,675	67,50
4	0,9984	0,342	0,6564	65,74
4a	1,035	0,360	0,675	65,50
5	1,012	0,3574	0,6546	64,68
5a	1,015	0,358	0,653	64,33
6	1,008	0,346	0,662	65,67
6a	1,006	0,345	0,661	65,70
7	1,007	0,425	0,582	57,79
7a	1,01	0,429	0,581	57,52

No.	Ausgangs-gewicht:	Aether-rückstand:	in Aether löslich	in Aether löslich %
8	1,015	0,371	0,644	63,44
8a	1,009	0,365	0,644	63,82
9	1,000	0,292	0,708	70,80
9a	1,002	0,293	0,709	70,09

Die Löslichkeit der Drogen im Aether betrug bei 6 Drogen (No. 2, 3, 4, 5, 6, 8) 63,44—67,50%. Nur in einem Falle (No. 9) wurde eine Löslichkeit in Aether von 70,8% erreicht, wohingegen zwei Drogen (No. 1 und 7) mit 56,55 resp. 57,52% den Normalfall der Löslichkeit, mit 63—67% nicht erreichten. Dies ist umso weniger zu erklären, als es sich bei diesen Drogen um ausgesuchte Mandeln, schöne Tränen handelt. Dieses Kriterium sollte jedoch der Fingerzeig für die Aufstellung einer Pharmakopoevorschrift sein. Nicht der Mindestgehalt wäre zu fordern, sondern die Höchstmenge des in Aether löslichen Anteils wäre festzusetzen. Die besten Sorten (No. 1 und 7) haben eine Löslichkeit in Aether von 56—57%, mittlere Qualitäten eine Löslichkeit von 63—67%. Von dem Gedanken ausgehend, daß die Pharmakopoe nur die besten Drogen aufnehmen sollte, wäre eine Löslichkeit in Aether von 56—57% zuzulassen. Dem entgegen steht jedoch die Ueberlegung, daß von neun untersuchten Drogen allein 6 eine mittlere Löslichkeit in Aether von 63—67% aufweisen, also ziemlich gleichmäßig in ihrer Beschaffenheit sein müssen. Dementsprechend wäre eine Löslichkeit der Droge in Aether von höchstens 67% zu fordern.

Tabelle: Petrolätherniederschläge.

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petroläther-niederschlag %:
1	0,578	0,177	17,34
1a	0,579	0,1778	17,34
2	0,658	0,244	24,25
2a	0,704	0,259	24,62
3	0,690	0,195	18,99
3a	0,675	0,1924	19,24
4	0,6564	0.2458	24,62
4a	0,675	0,253	24,40
5	0,6546	0,187	18,57
5a	0,653	0,191	18,81

No:	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petroläther-niederschlag %
6	0,662	0,248	24,60
6a	0,661	0,244	24,25
7	0,582	0,174	17,27
7a	0,581	0,178	17,62
8	0,644	0,197	19,40
8a	0,644	0,195	19,32
9	0,708	0,345	34,50
9a	0,709	0,343	34,23

Die Petrolätherniederschläge betrugen 17,3—24,6% des Ausgangsgewichtes der in Arbeit genommenen Probe. Nur No. 9 erbracht einen äußerst reichlichen Niederschlag mit 34,5%. Auf die Meng des Petrolätherniederschlages ist das bei der Löslichkeit der Drog in Aether Gesagte analog anzuwenden. Die besten Drogen ergabe einen Petrolätherniederschlag von 17%, wohingegen die mittlere Qualitäten 18—24% betrugen. Als Höchstmaß für den Petroläther niederschlag wäre 24,6% anzusetzen. Der Petrolätherniederschlag wa leicht löslich in einer gesättigten Natriumsalicylatlösung. Die Petro ätherniederschläge waren alle weiß und zeigten auch bei längerer Stehen an Luft und Licht keine Farbenänderung.

Tabelle S. Z. und V. Z. im Petrolätherniederschlag

No.	Petroläther-niederschlag:	S. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag:	V. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag
1	0,177	126,7	311,3
1a	0,1778	126,7	311,3
2	0,244	103,5	287,3
2a	0,259	108,3	292,2
3	0,195	71,9	258,9
3a	0,1924	72,3	262,4
4	0,2458	68,4	273,8
4a	0,253	66,5	266,0
5	0,187	90,0	224,9
5a	0,195	88,1	220,0
6	0,248	101,7	226,2
6a	0,244	103,4	229,9

No.	Petroläther-niederschlag:	S. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag:	V. Z. in 1 gr Petrol-ätherniederschlag:
7	0,174	128,9	257,9
7a	0,178	126,0	252,1
8	0,197	71,1	256,2
8a	0,195	71,9	258,9
9	0,345	71,1	243,9
9a	0,343	73,6	245,3

Die S. Z.- und V. Z.-Bestimmung wurde nach derselben Methode, wie bei Asa foetida beschrieben, durchgeführt und dabei die von der Droge direkt gefundenen Zahlenwerte zum Vergleich herangezogen.

No.	S. Z. von der Droge direkt:	V. Z von der Droge direkt:
1	18,2	154,4
1a	19,6	154,4
2	42,1	177,9
2a	42,1	177,9
3	42,0	168,4
3a	42,0	168,4
4	56,1	146,0
4a	57,4	148,8
5	47,7	140,4
5a	46,3	143,2
6	19,6	117,9
6a	21,0	120,7
7	33,6	129,1
7a	33,6	126,3
8	16,8	126,3
8a	18,2	127,7
9	33,6	134,7
9a	33,6	134,7

Im Petrolätherniederschlag schwankten die S. Z. von 66,5 – 108,3, nur die Drogen No. 1 und 7, die geringere Löslichkeit in Aether und geringere Ausfällung mit Petroläther ergaben, lieferten Zahlen von 126,7 resp. 128,9. Man wäre versucht, diese Tatsachen einander gegenüber zu stellen, jedoch stimmen die Verhältnisse bei den V. Z.

nicht mehr. Hier ist der Wert für No. 1 noch außerordentlich hoc mit 311,3, dagegen ist die V. Z von No. 7 mit 257,9 als normal a zusehen Bei den anderen Drogen bewegten sich die V. Z. von 220,0 b 292,2. Die S. Z. und V. Z., die von der Droge direkt bestimmt wurde schwankten noch stärker, S. Z. von 16,8—42,1 und V. Z. von 117 bis 177,9. Dies mag auch der Grund gewesen sein, weshalb di Pharm. Helv IV. eine Bestimmung der S. Z. und V. Z. als Kenn zeichen für die Güte der Droge nicht durchführen läßt.

Das Verhältnis des Petrolätherniederschlages auf die Löslichke in Aether berechnet, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

No.	in Aether löslich:	Petroläther-niederschlag:	Petrolätherniederschla berechnet auf Aether-löslichkeit %
1	0,578	0,177	30,62
1a	0,579	0,1778	30,70
2	0,658	0,244	37,08
2a	0,704	0,259	36,77
3	0,690	0,195	28,26
3a	0,675	0,1924	28,50
4	0,6564	0,2458	37,44
4a	0,675	0,253	37,48
5	0,6546	0,187	28,71
5a	0,653	0,191	29,24
6	0,662	0,248	37,44
6a	0,661	0,244	36,90
7	0,582	0,174	29,89
7a	0,581	0,178	30,63
8	0,644	0,197	30,59
8a	0,644	0,195	30,27
9	0,708	0,345	48,72
9a	0,709	0,343	48,37

Die Menge des Petrolätherniederschlages auf die Löslichkeit i Aether berechnet, ergab 28,26—37,48% der Löslichkeit in Aether. Nu der Petrolätherniederschlag der Droge No. 9, die sich schon durc eine sehr große Löslichkeit in Aether (70,8%) und durch sehr hohe Petrolätherniederschlag (34,5%) ausgezeichnet hatte, erbrachte ein Verhältniszahl von 48,72 zur Löslichkeit in Aether. Immerhin sind d Zahlen von 28,26—37,48 als Mittelwerte anzusehen, im Höchstfall j doch auch nicht mehr als 37,48% der Löslichkeit in Aether zuzulasse

Tabelle der Löslichkeit in Petroläther.

No.	in Aether löslich:	in Petrol-äther löslich:	in Petrol-äther löslich %:
	0,578	0,401	39,29
a	0,579	0,4012	40,19
	0,658	0,414	41,15
a	0,704	0,445	42,30
	0,690	0,495	48,22
a	0,675	0,4626	46,26
	0,6564	0,4106	41,13
a	0,675	0,417	40,28
	0,6546	0,4676	46,20
a	0,653	0,462	45,51
	0,662	0,414	41,07
a	0,661	0,417	41,45
	0,582	0,408	40,51
a	0,581	0,403	39,90
	0,644	0,447	44,03
a	0,644	0,449	44,49
	0,708	0,363	36,30
a	0,709	0,366	36,52

Die vorhin schon herausgegriffenen guten Sorten No. 1 und 7 eigten auch bei der Löslichkeit in Petroläther eine sehr gute auf-allende Uebereinstimmung von 40% Dagegen ist die Löslichkeit ler Droge No. 9 im Petroläther zu gering und somit aus der Be-rteilung auszuschalten. Die übrigen Drogen schwankten in ihrer öslichkeit in Petroläther zwischen 40—48%. Als Höchstwert der öslichkeit in Petroläther wäre 48% in Vorschlag zu bringen.

Die S. Z. und V. Z. im petrolätherlöslichen Anteil betrugen:

No.	In Petroläther-löslich:	S. Z. in 1 gr des in Petrol-äther löslichen Anteils:	V. Z. in 1 gr des in Petrol-äther löslichen Anteils:
	0,401	60,1	195,8
a	0,4012	60,1	195,8
	0,414	54,2	135,5
a	0,445	56,7	138,6

No.	In Petroläther-löslich:	S. Z. in 1 gr des in Petrol-äther löslichen Anteils:	V. Z. in 1 gr des in Petrol-äther löslichen Anteils
3	0,495	56,6	135,9
3a	0,4626	54,5	135,5
4	0,4106	54,6	122,9
4a	0,417	53,8	121,0
5	0,4676	48,3	155,9
5a	0,462	48,5	157,8
6	0,414	61,1	149,0
6a	0,417	50,0	147,9
7	0,408	48,1	178,8
7a	0,403	48,7	176,7
8	0,447	50,1	125,5
8a	0,449	49,9	131,1
9	0,363	77,2	162,2
9a	0,366	76,6	160,9

Aus den S. Z. und V. Z. sind wegen ihrer außergewöhnlich starke Schwankungen besonders bei den V. Z. keine Anhaltspunkte für di Beurteilung der Qualität der Droge zu gewinnen.

Tabelle der Löslichkeit in Petroläther berechnet auf die Aetherlöslichkeit.

No.	in Aether löslich:	Petroläther-löslich:	Petrolätherlöslichkeit be-rechnet auf Aetherlöslichkeit %
1	0,578	0,401	69,38
1a	0,579	0,4012	69,30
2	0,658	0,414	62,92
2a	0,704	0,445	63,23
3	0,690	0.495	71,73
3a	0,675	0,4626	71,50
4	0,6564	0,4106	62,56
4a	0,675	0,417	62,52
5	0,6546	0,4676	71,29
5a	0,653	0,462	70,76
6	0,662	0,414	62,56
6a	0,661	0,417	63,10

No.	in Aether löslich:	Petroläther-löslich:	Petrolätherlöslichkeit berechnet auf Ätherlöslichkeit %
7	0,582	0,408	70,11
7a	0,581	0,403	69,37
8	0,644	0,447	69,41
8a	0,644	0,449	69,73
9	0,708	0,363	51,28
9a	0,709	0,366	51,63

Drogen No. 1 und 7 lieferten entsprechend den Petrolätherniederschlägen auch hier analoge Resultate mit 69% Die Droge No. 9 ist aus mehrfach angegebenen Tatsachen auch hier bei der Beurteilung auszuschalten (die Zahl mit 51% ist viel zu niedrig). Die meisten Drogen ergaben Zahlen von 62—71%, sodaß als Höchstwert 71% festzulegen wäre.

Der Aetherrückstand wurde im Verlauf des weiteren Abbaues zweimal 24 Stunden lang mit Alkohol ausgezogen, abfiltriert, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und aus der Menge des Rückstandes die Löslichkeit der Droge in Alkohol berechnet.

Tabelle der Löslichkeit in Alkohol.

No.	Alkoholrückstand:	Alkohollöslich:	Alkohollöslich % :
1	0,317	0,1256	12,30
1a	0,312	0,2340	13,07
2	0,257	0,091	9,02
2a	0,261	0,097	9,22
3	0,2674	0,069	6,72
3a	0,259	0,066	6,60
4	0,274	0,068	6,81
4a	0,289	0,071	6,85
5	0,261	0,0964	9,52
5a	0,264	0,094	9,26
6	0,229	0,117	11,60
6a	0,229	0,116	11,53
7	0,330	0,095	9,43
7a	0,328	0,101	10,00
8	0,279	0,092	9,06
8a	0,281	0,084	8,32
9	0,188	0,104	10,4
9a	0,189	0,104	10,37

Die Beurteilung der Güte der Droge nach der Löslichkeit des Aetherrückstandes in Alkohol stößt insofern auf Schwierigkeiten, als geringere Sorten (No. 9) sich bei der Löslichkeit in Alkohol in nichts von den anderen Mustern unterscheiden. Eine etwas sicherere Basis dürften die Beziehungen der Löslichkeit in Aether und Alkohol untereinander abgeben. Die Summe der Löslichkeit in Aether und Alkohol ergibt wieder für No. 1 und 7 ziemlich gleiche Werte mit 67,22 und 68,92%, wohingegen sich die Mehrzahl zwischen 72,14—77,27% bewegt. No. 9 bringt auch hier die höchsten Zahlen mit über 81%. Ein weiteres Moment, neben der Löslichkeit in Aether die Summe der Löslichkeiten in Aether und Alkohol zur Beurteilung heranzuziehen, dürfte darin liegen, daß man dadurch erst in die Lage kommt, ziemlich gleichmäßigen Harzgehalt (Hauptbestandteil) verlangen zu können. Entsprechend dem Abbau der Droge mit indifferenten Mitteln wäre es vielleicht zweckmäßig, das Verhältnis der Aetherlöslichkeit zur Löslichkeit der Droge in Alkohol als Maßstab heranzuziehen. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre das Verhältnis mit höchstens 67% Aetherlöslichkeit und 12% Löslichkeit in Alkohol festzusetzen. Diese Verhältniszahl stimmt jedoch nicht, als die Löslichkeit in Alkohol bei geringerer Aetherlöslichkeit wesentlich höher ist, sogar bis 20% der Löslichkeit kein Aether erreichen kann. Somit wäre nur als Maßstab die Summe der Löslichkeit in Aether und der Löslichkeit in Alkohol für die Beurteilung in Anwendung zu bringen. Sie betrage insgesamt höchstens 75% der Droge.

Tabelle der Löslichkeit des Alkoholrückstandes in Wasser.

No.	Alkohol-rückstand:	Wasser-rückstand:	Wasser-löslich:	Wasser-löslich %
1	0,317	0,028	0,289	28,31
1a	0,312	0,029	0,283	27,60
2	0,257	0,037	0,220	21,86
2a	0,261	0,039	0,220	21,04
3	0,2674	0,1524	0,115	11,20
3a	0,259	0,142	0,117	11,70
4	0,274	0,133	0,141	14,12
4a	0,289	0,144	0,145	14,09
5	0,261	0,023	0,238	23,51
5a	0,264	0,024	0,240	23,65
6	0,229	0,025	0,204	20,23
6a	0,229	0,024	0,205	20,37

No.	Alkoholrückstand:	Wasserrückstand:	Wasserlöslich:	Wasserlöslich %:
	0,330	0,114	0.216	21,44
7a	0,328	0,116	0,212	20,99
8	0,279	0,082	0,197	19,40
8a	0,281	0,088	0,193	19,12
9	0,188	0,061	0,127	12,70
9a	0,189	0,064	0,125	12,47

Sofort springt der große Gehalt an in Wasser löslichen Bestandteilen der Droge No. 1, die sich sonst als beste Droge charakterisiert hatte, hervor. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von Muster No. 7, mit dem sie beinahe alle Eigenschaften gemeinsam hatte. Die Löslichkeit in Wasser sticht jedoch von den Werten, die für die übrigen Drogen gefunden wurden, soweit ab, daß sie schlecht als Maßstab angelegt werden kann. Eher würde No. 7 uns sichere Zahlen bieten, auch No. 5 als gute Durchschnittsdroge wäre zu berücksichtigen. Somit wäre als Höchstgrenze der Löslichkeit des Alkoholrückstandes in Wasser 23% der in Arbeit genommenen Droge anzunehmen.

Bei Asa foetida boten die erhaltenen Aschezahlen gutes Beobachtungsmaterial für die Verfälschungen. Wie liegen bei Galbanum die Aschezahlen des Aetherrückstandes und wie verhalten sich hierzu die von der Droge direkt ermittelten Aschezahlen?

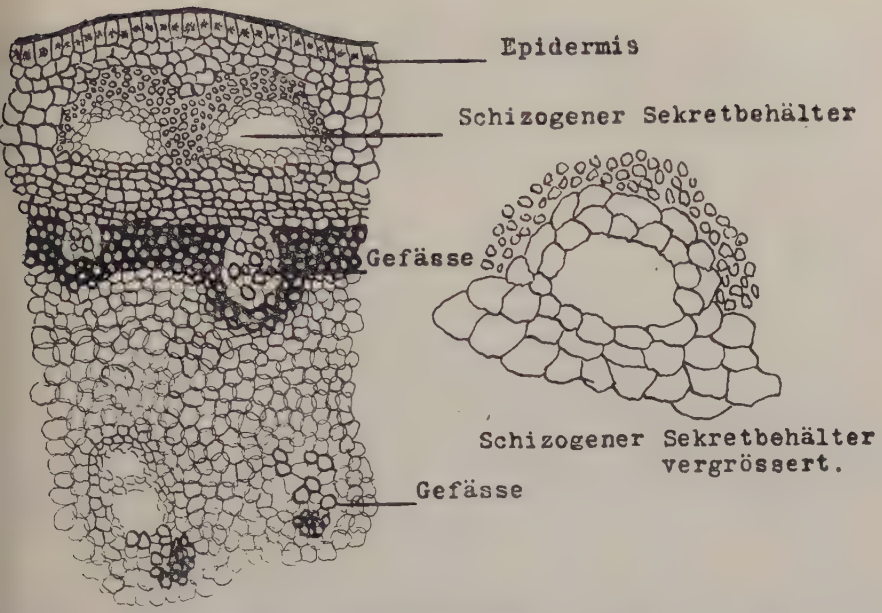
No.	Ascherückstand vom Aetherrückstand aus:	Ascherückstand %:	Ascherückstand von der Droge direkt %:
1	0,0162	1,53	1,62
1a	0,0164	1,60	1,58
2	0,023	2,19	2,25
2a	0,025	2,25	2,38
3	0,084	8,15	8,32
3a	0,079	7,93	8,27
4	0,019	1,90	1,94
4a	0,021	2,03	1,98
5	0,01	0,99	1,26
5a	0,014	1,37	1,32
6	0,017	1,68	1,63
6a	0,011	1,19	1,59

No.	Ascherückstand vom Aetherrückstand aus:	Ascherückstand %:	Ascherückstand von der Droge direkt %:
7	0,016	1,58	1,54
7a	0,017	1,68	1,52
8	0,69	6,89	6,35
8a	0,062	6,14	6,26
9	0,014	1,40	1,54
9a	0,015	1,49	1,71

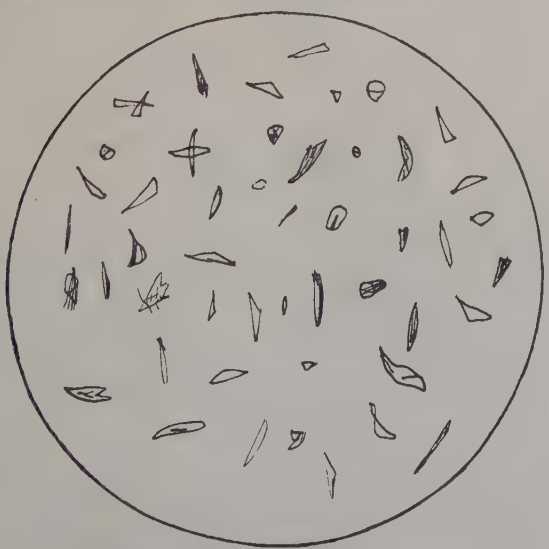
Bei Droge No. 3 war von vornherein ein höherer Aschegehalt wahrscheinlich, da man mit bloßem Auge die Verunreinignng von kleinen Steinchen erkennen konnte. Ihre Zahlen sind somit abzulehnen. Droge No. 8, Galbanum in Massa, stellte nicht das beste Material dar, ihre Veraschungszahl war die einzige hohe mit 6,89, die bei dem gesamten Untersuchungsmaterial erhalten wurde, der Durchschnitt der übrigen Drogen lag wesentlich tiefer. Aus den gleichen Gründen, wie bei Asa foetida angeführt, wäre auch hier eine ziemlich strenge Vorschrift am Platze, um immer ziemlich gutes Material geliefert zu bekommen. Deswegen wäre über die liberale Forderung der editio quarta der Pharm. Helv. hinauszugehen und der Höchst-Aschegehalt mit 2,5% festzulegen.

Bei Galbanum wäre noch ein Punkt für die Güte der Droge zu berücksichtigen, worauf man bei Asa foetida kaum so hohen Wert zu legen braucht, auf die Beimischung von Stengel- und Samenschalenresten. Zur quantitativen Bestimmung wurde zunächst das Gesamtgewicht festgestellt, dann Stengel- und Samenschalenreste sehr sorgfältig ausgelesen und hintereinander solange mit Alkohol und Wasser ausgezogen, bis alles Anklebende in Lösung gegangen war. Nach dem Trocknen wurde das gefundene Gewicht mit dem Ausgangsgewicht verglichen und so die Gesamtbeimengung prozentual berechnet. Gefunden wurde bei No. 1 6% Stengel- und Samenschalenreste, bei No. 5 8,5% Stengel- und Samenschalenreste.

Die der Droge beigemischten Stengel eigneten sich sehr gut zu einer mikroskopischen Untersuchung. Die Querschnitte ergaben folgendes interessante Bild unter dem Mikroskop. Demnach werden heute noch die Galbanumsorten genau von der Pflanze gewonnen, deren anatomischen Aufbau Tschirch im Archiv der Pharmazie 1886 schon beschrieben hat, nämlich von Ferula galbaniflua. Dadurch kann die Beimischung der Stengel für die Beurteilung der Frage, von welcher Pflanze die augenblicklich im Handel sich befindende Droge gewonnen wird, wertvoll sein, wenn sie auch der Güte der Droge als Arzneimittel Abbruch tun muß.

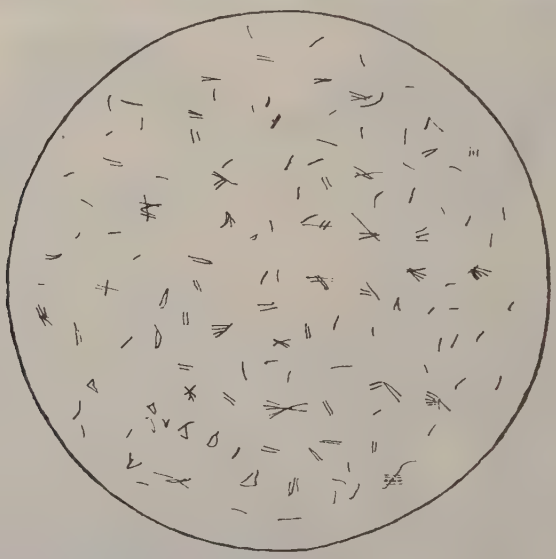


Der Petrolätherniederschlag wurde zum weiteren Einblick in die Zusammensetzung der Droge der fraktionierten Mikrosublimation zwischen zwei Uhrgläsern nach vorheriger scharfer Trocknung über Schwefelsäure unterworfen Die erste Fraktion zeigte stärkere Nadeln, die in etwas Alkohol gelöst und mit Ammoniak stark blaue Fluoreszenz gaben, also aus Umbelliferon bestanden.



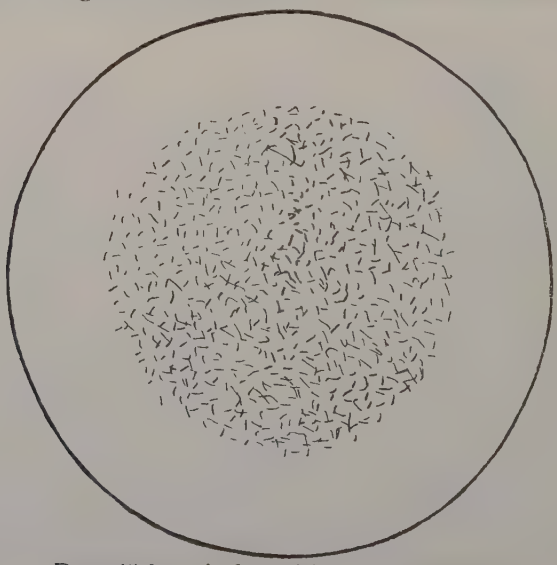
Petrolätherniederschlag 1. Fraktion

Die zweite Fraktion zeigte dasselbe Bild mit dem Unterschiede, daß die Nädelchen kleiner waren. Die Reaktion auf Umbelliferon trat nach dem Auflösen in einem Tropfen Alkohol und Zusetzen eines Tropfens Ammoniak als schön blaue Fluoreszenz ebenfalls ein.



Petrolätherniederschlag 2. Fraktion.

In der dritten Fraktion waren die Nädelchen noch kleiner und feiner ausgebildet, gaben ebenfalls die Umbelliferonreaktion.



Petrolätherniederschlag 3. Fraktion.

Eine Schmelzpunktbestimmung des Petroläther-niederschlages verief negativ, da der Umwandlungspunkt in den anderen Aggregatzustand nicht scharf war.

Die Randschicht von Galbanum war gelbbraun, wohingegen die Bruchfläsche weiß war. Die braune Randschicht wurde genau wie bei Asa foetida in etwas Alkohol gelöst und mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt. Die Alkohollösung färbte sich tief dunkelbraun. Die braune Randschicht ist wie bei Asa foetida ein Zeichen für die stattgefundene und stattfindende Autoxydation. Zur Prüfung auf den Autoxydationsgrad wurde ein Galbanum des pharmazeutischen Instituts aus dem Jahre 1913 mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung in Petroläther gefällt. Es wurden 51,64% Löslichkeit in Aether und 20,95% Petroläther-niederschlag ermittelt. Nach zehn Tagen wurde dasselbe Pulver, das in dieser Zeit der Luft ausgesetzt war, wieder mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung in Petroläther gefällt. Löslich in Aether 51,23%, Petroläther-niederschlag 20,23%. Demnach verläuft die Autoxydation recht langsam, wenigstens ist dieselbe in zehn Tagen nicht an einem größeren Petroläther-niederschlage zu bestimmen.

Die frische Bruchfläche von Galbanum färbt sich beim Betupfen mit konz. Salzsäure rot. Die Rotfärbung konnte nicht im Petroläther-niederschlag, auch nicht in der Löslichkeit der Droge in Alkohol und Wasser nachgewiesen werden. Dagegen scheint die Reaktion an das ätherische Oel gebunden zu sein. Aus der filtrierten Aetherlösung der Droge wurde zur Abscheidung des Harzes im Scheidetrichter Kalilauge zugesetzt und die beiden Schichten getrennt. Vom ätherischen Anteil wurde der Aether durch Verdunsten entfernt und von dem balsamartigen Rückstand etwas in Alkohol gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt. Es trat die Rotfärbung ein, die nach und nach in prachtvolles Violett überging. Da jedoch durch das Zusetzen von Kalilauge sich nicht alles Harz abscheiden läßt und so immer noch nicht bewiesen ist, ob das Oel allein die Reaktion bedingt, wurde aus 20 gr gepulvertem Galbanum das Oel mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat nach dem Aussalzen mit Kochsalz mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt und die beiden Schichten getrennt. Nach Verdunsten des Aethers und Trocknen im Chlorcalciumexsiccator verblieb ein gelblich gefärbtes Oel, das mit konz. Salzsäure versetzt eine Braunfärbung aber keine Rotfärbung ergab. Dieser Versuch würde sich mit dem von Tschirch und Conrady decken, wonach die Reaktion nicht an dem mit Wasserdämpfen überdestillierten Oel eintritt. Nach Flückiger gelingt die Reaktion am schönsten, wenn man das aus Galbanum mittels Schwefelkohlenstoff ausgezogene Harz in Weingeist löst und Salzsäure (spez. Gew. 1,15) zufließen läßt. Bei sehr gelinder Erwärmung nimmt das Gemisch vorübergehend schön blaue Farbe an. Ist somit bewiesen, daß das ätherische Oel an der Reaktion nicht beteiligt ist, so kann nur der Harzanteil, der in Aether löslich ist, für das Eintreten der Reaktion bestimmend sein. Ein Körnchen Galbanum wurde mit Aether geschüttelt und die abfiltrierte Aetherlösung mit

25%iger Salzsäure versetzt. Es trat eine Gelbfärbung der Salzsäure schicht ein, die im Verlauf von 15 Minuten prachtvoll kirschrot wurde um im Verlauf von 5 bis 6 Stunden in Violett überzugehen. Dem nach ist der Körper, der die Reaktion bedingt, in Aether löslich. Nach Durchschütteln dieser ätherischen Lösung mit etwas Wasser und Ab trennen der Schichten im Scheidetrichter, wurde zur Bestimmung, ob der Körper auch in Wasser löslich sei, die wässerige Schicht mi konz. Salzsäure versetzt. Die Reaktion trat, wenn auch schwach, ein und verlief, wie oben angegeben, von schwach Gelb in schwach Kirschrot zu schwach Violett. Etwas ist von dieser Substanz in Wasse löslich. Die Löslichkeit war am stärksten in einem Alkoholätheraus zug von Galbanum, hier trat die Farbenreaktion sehr stark ein, ver lief wegen ihrer Stärke aber nicht so schön und anschaulich wie be einem einfachen Aetherauszug. Da die Rotfärbung mit Salzsäure allein eintritt, handelt es sich wahrscheinlich um eine Ligninreaktion, eine Annahme, die dadurch an Wert gewinnt, als durch das Einsammeln der Droge dieselbe sehr stark mit Stengelteilen (Holzelementen) durch setzt ist. Die einzelnen Farbphasen ergaben folgende Spektren:

Gelbe Phase: Schwaches Band zwischen λ 0,550—0,595 μ
blau vollständig absorbiert bis λ 0,550.

Kirschrote Phase: Starkes Band zwischen λ 0,550 - 585 μ
blau absorbiert bis λ 0,450.

Viollette Phase: Starkes dunkles Band zwischen λ 0,550 – 0,575 μ
schwaches Band zwischen λ 0,600 - 0,630 μ
blau absorbiert bis λ 0,440

Nach Vorstehendem wäre für eine Neuherausgabe der Schweiz Pharm. für Galbanum folgende Fassung vorzuschlagen:

Galbanum besteht aus bräunlichgelben Körnern, die mit formlosen gelblichbraunen, leicht erweichenden Massen und mit Stengel- und Fruchtschalenresten der Stammpflanze verklebt sind.

Wird ein Körnchen der Droge mit Weingeist geschüttelt und fil triert, so färbt sich das Filtrat durch einen Tropfen Eisenchlorid tie dunkelbraun.

Schüttelt man ein Körnchen mit Aether, filtriert und setzt 25 pro zentige Salzsäure hinzu, so färbt sich die Salzsäure sofort gelb, welche Farbe nach 15 Minuten in Kirschrot, nach 5 Stunden in Violett über geht. Die Droge darf nicht mehr als 10% Pflanzenreste enthalten

Mit der von den Stengeln und Fruchtschalen befreiten Droge sind folgende Bestimmungen vorzunehmen:

1 gr der Droge werde zweimal mit je 20 cm^3 Aether unter Um schütteln 24 Stunden stehen gelassen und der Rückstand der filtrierten Aetherlösungen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und ge wogen. Der Rückstand darf nicht weniger als 0,33 gr der Droge be tragen (fremde Harze).

Der hierbei erhaltene ätherische Auszug werde langsam in 30 cm^3 Petroläther (Spd. unter 40°) einfließen gelassen, der farblose Nie

erschlag auf einem Filter gesammelt und das an den Glaswänden nhaftende wieder in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt. Die ereinigten Petrolätherniederschläge werden getrocknet und gewogen. ie dürfen höchstens 0,24 g, der Rückstand der Aether-Petroläther-sung muß wenigstens 0,4 g und höchstens 0,44 g wiegen. Der Pe-oläthertniederschlag muß sich in einer gesättigten Natriumsalicylat-sung vollständig lösen. Wird er bei kleiner Flamme zwischen zwei hrgläsern der Mikrosublimation unterworfen, so liefert er in allen raktionen Nädelchen, die mit Ammoniak übergossen, stark blau uoreszierende Lösungen geben. (Umbelliferon).

Der in Aether unlösliche Teil der Droge wird zweimal mit je 0 cm^3 Weingeist ausgezogen, der Rückstand getrocknet und gewogen. r darf nicht weniger als 0,25 g betragen. Wird dieser Rückstand o lange mit Wasser ausgezogen, bis ein Tropfen in Weingeist ein-etragen diesen nicht mehr trübt, und das Ungelöste getrocknet und ewogen, so darf der Rückstand nicht weniger als 0,02 g betragen.

Die von den Planzenresten befreite Droge darf nicht mehr als 5% Asche hinterlassen.

III.

Ammoniacum.

Einleitung:

Die ältesten chemischen Untersuchungen über Ammoniacum stammen von Lösecke und Neumann, Braconnot, Buchholz, Calmeyer und Hagen[1]). Nach diesen Forschern war die Zusammensetzung der Droge folgende: Harz, Gummi, in Wasser und in Alkokol unlösliche Stoffe und etwas ätherisches Oel.

Johnston gab dem Harz die Formel $C_{20}H_{24}O_3$.

Hlasiwetz und Barth[2]) konnten bei der Behandlung des Ammoniacums mit Aetzkali neben einer wässerigen Flüssigkeit ein öliges Produkt erhalten, aus dem sich Kristalle abschieden, die als Resorcin identifiziert wurden.

Die Untersuchung der Droge durch Hirschsohn[3]) ergab folgende Bestandteile: ätherisches Oel, verschiedene Harze, Gummi, Zucker, Dextrin- und Bassorinähnliche Körper. Beim afrikanischen Ammoniak erhielt er Umbelliferon; persisches Ammoniacum färbte sich mit Chlorkalklösung orange, wohingegen afrikanisches diese Reaktion nicht gab.

Guido Goldschmidt[4]) erhielt bei der Kalischmelze der Droge ebenfalls Resorcin. Daneben fand er einen zweiten Bestandteil von kristallinischer, oktaedrischer Struktur, dessen Schmelzpunkt bei 265° lag und dessen wässerige Lösung eine wundervolle rote Farbreaktion gab, wenn man sie mit Eisenchlorid versetzte Die Farbe geht nach Zusatz von kohlensaurem Natrium in Weinrot über, um bei Zusatz von Salzsäure zu verschwinden.

Durch Einwirkung von Salpetersäure gewann Schwanert[5]) die Styphninsäure und Camphresinsäure.

Auch Will und Böttger[6]) fanden im Ammoniacum bei Einwirkung von Salpetersäure Styphninsäure.

Ciamician[7]) erhielt bei der Kalischmelze Resorcin. Nach Abtrennen des Gummis aus dem Harz lieferte ihm 1 kg gummifreien Harzes 450 ccm eines braunen aromatisch riechenden Oeles, das sich

---

1) Tschirch, Harze und Harzbehälter 1906, S. 81, 82.
2) Ann. d. Chemie CXXX.
3) Jahresber. der Chemie 1875, S. 859.
4) Berl. Ber. 1878, S. 850.
5) Ann. d. Chemie und Pharm. 128, 122.
6) Ebenda, 58, 272.
7) Ber. d. chem. Gesellsch. 12, 1658.

aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltige Körper zusammensetzte. Der fraktionierten Destillation unterworfe bekam er drei Fraktionen. Die erste bestand aus Kohlenwasserstoffe die zweite aus dem sauerstoffhaltigen Körper und die letzte ebenfal aus Kohlenwasserstoffen. Die mittlere Fraktion analysierte er, beha delte sie dann mit Aetzkali und schüttelte mit Aether aus. Aus de Aetherauszug gewann er eine sehr geringe Menge von Kristallen ein Säure, die er an den Reaktionen und durch den Schmelzpunkt a Salicylsäure analysierte. Aus der letzten Fraktion des ätherisch Oeles konnten durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schw felsäure, Harz, Benzoe und Essigsäure erhalten werden.

Flückiger[1]) konnte in der Kalischmelze ebenfalls Resorcin nac weisen. Er fand in der Droge bis zu 70% Harz, das trocken d stilliert ein braunes Oel mit einem Sdp. von 250° ergab. Einen bla gefärbten Anteil konnte er in dem Oel nicht erhalten. Dann enthi das Harz noch Gummi, $^1/_3$% ätherischen Oeles, das frei von Schw fel ist.

Die umfassendste Untersuchung wurde von Tschirch und Luz durchgeführt. In Aether waren 69% löslich, der in Aether unlöslich Rückstand ergab mit Wasser behandelt 22,6% Gummi. Das aus d Aetherlösung erhaltene Rohharz, das mit Eisenchlorid violett wurd gab in Wasser einen Körper ab, der ebenfalls die Eisenchloridreakti zeigte. Diese freie Säure wurde als Salicylsäure mit einem Sm von 157° identifiziert. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszug mit 5%iger Kalilauge blieb ein resenartiger Körper neben ätherische Oel zurück, der durch Destillation mit Wasserdampf von dem äth rischen Oel getrennt wurde. Die beim Ausschütteln des Aethers m 5%iger Kalilauge erhaltene Lauge wurde mit Salzsäure ausgefällt u das ausfallende Resin mit Kalilauge verseift. Bei der Verseifung wur zunächst Salicylsäure gefunden, die an ihrem Smp. durch vier El mentaranalysen und durch ihre charakteristischen Reaktionen ei wandfrei nachgewiesen werden konnte. Daneben wurde etwas Butte und Baldriansäure erhalten. Neben den Säuren wurde ein Resin tannol, das Tschirch Ammoresinotannol nannte, erhalten. Aus d Elementaranalyse wurde die Formel $C_{18}H_{30}O_3$ berechnet. Das Amm resinotannol bildete ein braunes Pulver, das sich in Alkalien, Aceto Eisessig und Alkohol leicht löste. Mit Eisenchlorid gab es ein braunen Niederschlag und mit Bleiacetat eine schokoladenbrau Fällung. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Ammore notannol wurde Resorcin erhalten. Das gebildete Resorcin hatte ein Smp. von 110°, war leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aeth wenig löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit Kalkwass färbte es sich zuerst lila, dann hellgrün. Natronlauge löste das R sorcin mit einer lila Färbung; die Farbe geht aber sehr bald in Gr über. Die wässerige Lösung wurde von Eisenchlorid dunkelviol

[1]) Flückiger, Pharmakognosie III.
[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, 341.

von Natronlauge rot gefärbt. Auf Zusatz von Chloroform und Erwärmen auf 50° nahm die Mischung eine feuerrote Farbe an, auf Zusatz von Salpetersäure trat Entfärbung ein. Die wässerige Lösung von Resorcin wurde durch Ferrosulfat und Bleiacetat nicht verändert. (Unterschied von Pyrogallol).

Aus der Ammoresinotannol wurde ein Acetyl- und Benzoylderivat hergestellt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde der Schluß gezogen, daß im Ammoresinotannol eine Hydroxylgruppe enthalten ist, der die Formel $C_{18}H_{29}O_2OH$ zukommen dürfte.

Bei der Verseifung des Resins wurde also neben Salicylsäure ein Alkohol, das Ammoresinotannol erhalten. Demnach ist im Ammoniacum ein Salicylsäureammoresinotannolester $C_{18}H_{29}O_2OCO-OH-C_6H_4$ enthalten.

Das Protoretin ist nach Tschirch[1]) in dem weißen Kern der Körner enthalten, sein Salicylsäure-Ester geht an der Luft in das die Randzone färbende Teleutoretin über, das ein Tannolester ist. Durchbricht man die Körner, so ist die Bruchfläche zunächst weiß, färbt sich aber an der Luft bald gelb-bräunlich.

Nach Thoms[2]) gibt Ammoniacum mit 10 Teilen Wasser gekocht eine trübe Flüssigkeit, welche durch Eisenchloridlösung schmutzig rotviolett gefärbt wird.

P. C. Plugge[3]) findet im Natriumhypobromit ein charakteristisches Reagens für Ammoniacum. Man löst 30 gr reines Natriumhydroxyd in Wasser, wozu unter Abkühlung allmählich 20 gr Brom und dann soviel Wasser zugesetzt wird, bis das ganze 1 Liter beträgt. Fügt man einige Tropfen von dieser „Bromlauge" zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Ammoniacum, so entsteht eine violettrote Farbe, die sogleich wieder verschwindet, aber nach Hinzufügung eines neuen Tropfens der Lauge abermals erscheint und so fort bis endlich ein Punkt eintritt, wo ein neuer Tropfen nicht mehr färbt, sondern die Flüssigkeit rein gelb bleibt.

P. Casparis[4]) erhielt aus dem durch Natronlauge herausgelösten Anteil des Reinharzes durch Acetylieren ein gut kristallisierendes Monoacetylammoresinol in farblosen Prismen. Aus diesem Monoacetylammoresinol schied er durch vorsichtige Verseifung das ursprünglich im Harz vorhandene Ammoresinol in farblosen sechseckigen Blättchen vom Smp. 110° ab Das Ammoresinol hat nach Casparis die Formel $C_{18}H_{24}O_3$. Außer dem Acetylderivat vom Smp. 102,5 wurde auch die Benzoylverbindung vom Smp. 75° dargestellt. Das Ammoresinol bedingt die Chlorkalkreaktion der Droge, denn es löst sich in Chlorkalklösung mit orangeroter Farbe auf. Die Färbung wird bald hellgelb und die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit.

Nach Dieterich beträgt die S. Z. f. 100—200, S. Z. ind. 90—105, G. V. Z. 145—162, H. Z. 99—155.

---

1) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie III 2 S. 1111.
2) Thoms, Pharm. Centralhalle 1901, S. 543.
3) Arch. d. Pharm. 1883, S. 801.
4) Beilage zur Schweiz. Ap. Ztg. 1924.

Nach Rosenthaler[1]) enthält das Gummi Pentosen und Methylpentosen.

Tschirch und Luz[2]) wiesen im Gummi 2,5 - 3,5% Asche und 1,2% Calciumoxyd nach. Gummi wird nach denselben Forschern nicht durch neutrales Bleiacetat, wohl aber durch Bleiessig gefällt. Der Gummigehalt beträgt 11,85—22,4%.

Nach Tschirch enthält die Droge nur wenig rechtsdrehendes ätherisches Oel, dessen Geruch an Angelica erinnert und das sich mit Bromdampf nicht färbt und keine Terpenkristalle liefert. Es ist frei von Schwefel.

Die Asche beträgt bei in granis 0,8 - 4%, bei guter Droge nicht über 2%, bei in massis nicht über 10%

Die Pharm. Helv. ed. IV verlangt zur Prüfung die Ausführung von einigen Identitätsreaktionen: Kocht man 1 gr gepulvertes Ammoniakgummi mit 10 ccm Wasser und filtriert, so erhält man eine trübe sauerreagierende Flüssigkeit, die nach dem Aufhellen mit Weingeist durch einen Tropfen Eisenchlorid violettrötlich gefärbt wird. Uebergießt man ein frisch durchschnittenes Körnchen Ammoniakgummi mit Chlorkalklösung, so färbt sich dasselbe tieforangerot.

Kocht man gepulvertes Ammoniakgummi einige Minuten mit Salzsäure, filtriert die Flüssigkeit und übersättigt das Filtrat mit Ammoniak, so zeige die Flüssigkeit keine blaue Fluoreszenz (Galbanum). Wird ein Körnchen Ammoniakgummi mit Salzsäure erwärmt, so nehme weder die Substanz, noch die Flüssigkeit eine rotviolette Farbe an.

Wird 1 gr Ammoniakgummi mit siedendem Weingeist erschöpft und der Rückstand getrocknet, so betrage sein Gewicht nicht mehr als 4 dgr.

Nach dem Verbrennen soll Ammoniakgummi in Körnern nicht mehr als 2, Ammoniakgummi in Massen nicht mehr als 10% Asche hinterlassen.

Nach dem deutschen Arzneibuch VI Ausg. 1926 liefert 1 gr Ammoniacum nach dem Zerreiben mit Wasser eine weiße Emulsion, die nach Zusatz von Natronlauge gelb, dann braun wird. Beim Kochen von Ammoniacum mit Salzsäure darf keine blaue oder violette Färbung auftreten (Galbanum) und beim Uebersättigen des Filtrats mit Ammoniakflüssigkeit keine blaue Fluoreszenz entstehen, die besonders deutlich beim Verdünnen mit Wasser zu erkennen ist (Asant-Galbanum afrikanisches Ammoniakgummi). Die Löslichkeit in Alkohol betrage wenigstens 60%, der Aschegehalt höchstens 7,5%.

Demnach haben die schweizerische und die deutsche Pharmakopoe an Merkmalen für die Güte von Ammoniacum nur die Mindestlöslichkeit in Alkohol und den Aschegehalt vorgeschrieben. Des weiteren lassen sie einzelne Identitätsreaktionen durchführen und auf Verfälschung mit Galbanum prüfen. Ein Abbau mit Hilfe von indifferenten Mitteln dürfte zur besseren Charakterisierung auch hier am Platze sein, umsomehr als ein Abbau mit Aether, Alkohol und Wasser sehr gute Zahlen gibt, die für eine Neuauflage der Schweiz. Pharm. zugrunde gelegt werden können.

[1]) Ztschr. f. anal. Chemie 1909, S. 165.
[2]) Handbuch der Pharmakognosie III. 2, S. 1111.

Experimenteller Teil (Ammoniacum).

Abbau mit Hilfe indifferenter Mittel.

Beschreibung der Droge.

No. 1 Ammoniacum No. 551 Neruda Nandor Budapest. Größere gelbliche Stücke, sehr gute Droge.
1a Kontrollversuch.

2 Ammoniacum electa K. S. Neruda Nandor Budapest. Kleinere und größere Stücke, die großen Körner mit Samenschalenresten behaftet, mittlere Qualität.
2a Kontrollversuch.

3 Ammoniacum nat. K. S. Neruda Nandor Budapest. Gelbliche kleine Körner, daneben größere braunschwarze Stücke, geringes Muster.
3a Kontrollversuch.

4 Ammoniacum in granen hell. A.-G. Siegfried, Zofingen. Kleinere hellgelbe Stücke, einige Stücke auch größer, einzelne Samenschalenreste.
4a Kontrollversuch.

5 Ammoniacum massiert Ia hell. A.-G. Siegfried, Zofingen. Gelbe Körner von sehr gleichmäßiger Beschaffenheit, sehr gute Droge.
5a Kontrollversuch.

6 Ammoniacum in Tränen grob Ia. A.-G. Siegfried, Zofingen. Gelbliche Körner von gleichmäßiger Größe und sehr guter Beschaffenheit, keine Verunreinigung und Beimengung von Samenschalen.
6a Kontrollversuch.

7 Ammoniacum 1325 Julius Großmann Hamburg. Kleinere und größere Körner von gleichmäßigem gelbem Aussehen und guter Beschaffenheit. Gutes Muster.
7a Kontrollversuch.

8 Ammoniacum 1157 J. Bernhardi, G. m. b. H., Leipzig. Größere und kleinere Körner. Durchschnittsmuster.
8a Kontrollversuch.

Beim Abbau von Ammoniacum, der in derselben Weise vorzu nehmen war wie bei Asa foetida und Galbanum, zeigte es sich, da die Löslichkeit der Droge in Aether ziemlich gleichmäßige Werte vo 59—60% ergab. Bei der Droge No. 3 und 4 wurde dieser Wert nich erreicht, No. 3 erbrachte eine Löslichkeit in Aether von 56%. No nur von 53%. Da es sich bei beiden um geringere Qualitäten handel sind diese Zahlen von der Beurteilung auszuschließen. No. 1 stell ein sehr gutes Material dar und ergab dementsprechend auch di höchsten Werte mit 64% Löslichkeit der Droge in Aether.

Löslichkeit in Aether.

No.	Ausgangs-gewicht:	Aether-rückstand:	in Aether löslich:	in Aether löslich %:
1	0,997	0,356	0,641	64,21
1a	1,002	0,360	0,642	64,07
2	1,005	0,392	0,613	60,99
2a	0,998	0,383	0,615	61,62
3	1,015	0,437	0,578	56,94
3a	1,02	0,441	0,579	56,76
4	1,023	0,476	0,547	53,47
4a	1,005	0,465	0,540	53,73
5	1,023	0,416	0,607	59,33
5a	0,998	0,409	0,589	59,01
6	1,01	0,409	0,601	59,50
6a	1,008	0,409	0,599	59,10
7	1,024	0,405	0,619	60,44
7a	1,005	0,397	0,608	60,49
8	1,016	0,406	0,610	60,03
8a	0,998	0,399	0,599	60,02

Der in Aether lösliche Anteil wurde langsam in Petroläther ein getragen, jedoch nur eine kolloidale milchige Trübung, aber kei Niederschlag erhalten. Somit war bei Ammoniakum im Gegensa zu Asa foetida und Galbanum das Kriterium des Petrolätherniede schlages nicht zu verwenden und es wurde daraufhin versucht, direk in der Aetherlöslichkeit die S. Z. und V. Z. festzustellen.

o.	in Aether löslich:	S. Z. in 1 gr Aetherlöslichkeit:	V. Z. in 1 gr Aetherlöslichkeit:
	0,641	186,1	240,2
a	0,642	183,7	244,6
	0,613	177,4	228,7
a	0,615	182,8	228
	0,578	155,2	213,7
a	0,579	155,9	218
	0,547	163,9	225,2
a	0,540	166,2	228,5
	0,607	184,8	240,2
a	0,589	182,3	238,1
	0,601	177,3	252,0
a	0,599	177,9	252,7
	0,619	167,6	203,8
a	0,608	165,7	202,9
	0,610	174,7	221,8
a	0,599	177,2	225,8

Wenn auch die S. Z. in der Aetherlöslichkeit nicht allzu stark differenziert sind (164—186) so liegen doch die V. Z. soweit auseinander (203 – 252), daß sie wohl kaum ein Kriterium für die Güte der Droge abgeben können.

Der Aetherrückstand wurde zweimal nacheinander mit je 20 ccm Alkohol extrahiert und nach dem Abfiltrieren und Trocknen des Rückstandes die Löslichkeit in Alkohol berechnet.

Tabelle der Löslichkeit in Alkohol.

No.	Aether-rückstand:	Alkohol-rückstand:	in Alkohol löslich:	in Alkohol löslich %:
	0,356	0,263	0,093	9,32
a	0,360	0,262	0,098	9,78
	0,392	0,268	0,124	12,33
a	0,383	0,263	0,120	12,02
	0,437	0,287	0,150	14,77
a	0,441	0,288	0,153	15,00

No.	Aether-rückstand:	Alkohol-rückstand:	in Alkohol löslich:	in Alkoho löslich %
4	0,476	0,284	0,192	18,76
4a	0,465	0,277	0,188	18,70
5	0,416	0,252	0,164	16,03
5a	0,409	0,248	0,161	16,13
6	0,409	0,285	0,124	12,27
6a	0,409	0,280	0,129	12,79
7	0,405	0,279	0,126	12,30
7a	0,397	0,275	0,122	12,13
8	0,406	0,278	0,128	12,59
8a	0,399	0,278	0,121	12,12

Auf den ersten Blick scheint die Alkohollöslichkeit keine Werte für die Beurteilung der Güte der Droge zu erbringen, da die Löslichkeit in Alkohol von 9,32—18,76% schwankt. Doch ändert sich sofort das Bild, wenn man zur Beurteilung die Summe der Löslichkeit in Aether und in Alkohol heranzieht. Die Summe der Löslichkeit der Droge in Aether und in Alkohol liefert sehr gute Werte, die nur zwischen 71,71 bis 73,53 differieren. Demnach wäre in der neuen Pharm. auf die Summe der Löslichkeit der Droge in Aether + der Löslichkeit in Alkohol abzustellen. Sie betrage wenigstens 71,5% und nicht mehr wie 73,5%.

In der Löslichkeit von Ammoniacum in Alkohol wurden die S. Z. und V. Z. bestimmt.

No.	in Alkohol löslich:	S. Z. in 1 gr Alkohollöslichkeit:	V. Z. in 1 gr Alkohollöslichkeit
1	0,093	120,6	270,0
1a	0,098	114,4	271,9
2	0,124	135,7	226,4
2a	0,120	140,2	222,0
3	0,150	121,5	187,0
3a	0,153	119,1	183,3
4	0,192	182,6	306,7
4a	0,188	186,4	304,3
5	0,164	136,8	205,2
5a	0,161	139,3	209,0
6	0,124	169,3	248,7
6a	0,129	163,0	243,4

No.	in Alkohol löslich:	S. Z. in 1 gr Alkohollöslichkeit:	V. Z. in 1 gr Alkohollöslichkeit:
	0,126	133,5	267,1
a	0,122	133,2	264,4
	0,128	157,2	262,9
a	0,121	157,6	268,9

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, schwanken die S. Z. wischen 119—169 und die V. Z. zwischen 167—306. Hierin mag uch der Grund zu suchen sein, warum schon die Ed. IV der Pharm. Helv. auf die Bestimmung der S. Z. und V. Z. verzichtet. Für die Vorschrift der neuen Pharm. kommt ebenfalls wegen der stark diffe-enzierten Werte eine S. Z.- und V. Z.-Bestimmung nicht in Betracht.

Der Rückstand von Ammoniacum in Alkohol wurde in weiterm Abbau solange mit Wasser extrahiert, bis das ablaufende Filtrat in Alkohol keine Trübung mehr hervorrief, alles Gummi also in Lösung gegangen war. Der bei 100° getrocknete Rückstand ergab verglichen mit dem Rückstand in Alkohol die Zahlen für den Gummigehalt.

No.	Alkohol-rückstand:	Wasser-rückstand:	in Wasser löslich:	in Wasser löslich %:
	0,263	0,063	0,200	20,06
a	0,262	0,058	0,204	20,35
	0,268	0,045	0,223	22,18
a	0,263	0,044	0,219	21,94
	0,287	0,028	0,259	25,61
a	0,288	0,026	0,262	25,68
	0,284	0,034	0,250	24,82
a	0,277	0,035	0,242	24,07
	0,252	0,021	0,231	22,58
a	0,248	0,021	0,227	22,74
	0,285	0,047	0,238	23,56
a	0,280	0,048	0,232	23,15
	0,279	0,031	0,241	23,53
a	0,275	0,037	0,238	23,68
	0,278	0,031	0,241	23,72
a	0,278	0,043	0,235	23,54

Die geringste Droge No. 3 hat somit die höchste Löslichkeit in Wasser mit 25% aufzuweisen, wohingegen die Aetherlöslichkeit mit 56% recht gering war. No. 3 wäre somit von der Beurteilung auszuschließen, umsomehr als die Werte aller anderen Drogen zwischen 20—23% lagen. Auch No. 4 wäre nicht zu berücksichtigen, da es sich nach der Beschreibung um eine Droge handelt, die mit Samenschalenresten verunreinigt ist, was bei anderen Mustern nicht der Fall war. Für die Löslichkeit des Alkoholrückstandes von Ammoniacum in Wasser wären demnach Grenzzahlen von wenigstens 20 bis höchstens 23,5% vorzuschlagen.

War vorhin schon angegeben worden, daß No. 3 und 4 von der Beurteilung auszuschalten seien, so wurde diese Angabe durch die gefundenen Aschezahlen, die am Aetherrückstand bestimmt wurden, aufs neue bestätigt.

No	Ausgangsgewicht:	Asche des Aetherrückstandes:	Asche des Aetherrückstandes %:
1	0,932	0,015	1,60
1a	1,005	0,015	1,49
2	0,995	0,010	1,05
2a	0,898	0,009	1,02
3	1,00	0,022	2,22
3a	0,999	0,022	2,20
4	0,994	0,032	3,21
4a	1,01	0,033	3,26
5	1,013	0,008	0,78
5a	0,998	0,007	0,70
6	1,008	0,011	1,09
6a	1,015	0,012	1,18
7	1,007	0,010	0,99
7a	1,015	0,012	1,18
8	1,01	0,013	1,26
8a	0,995	0,011	1,13

Die Aschezahlen erbrachten ziemlich gute, nicht zu stark differenzierende Zahlen; sie bewegten sich zwischen 0,7—1,5%. Ammoniacum No. 3 und 4 wiesen höhere Zahlen mit 2,2 resp. 3,2 auf. Diese Drogen sind von der Beurteilung auszuschließen, da ihre Veraschungszahlen zu weit von dem Höchstwert von 1,5% entfernt liegen. Demnach wäre über die Forderung der Ed. IV. der Pharm. Helv. mit 2% Asche hinauszugehen und den Ascherückstand bei Ammoniacum auf höchstens 1,5% zu bemessen.

Nach der Pharm. Helv. IV. soll man nach dem Kochen von 1 gr Ammoniakgummi mit 10 Teilen Wasser und nach dem Aufhellen der trüben Flüssigkeit in Alkohol mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine violettrote Farbe erhalten. Ein adhoc angestellter Versuch ergab auch die Reaktion, aber die Flüssigkeit ließ sich außerordentlich schlecht filtrieren. So wurde versucht, 2 gr mit 10 Teilen Wasser kalt auszuziehen. Die Flüssigkeit filtrierte sich rasch, wenn auch keine klare, sondern eine trübe kolloidale Lösung erhalten wurde. Die Farbreaktion mit Eisenchlorid war an dem kalten Auszuge gut festzustellen, sie wird aber besser als schmutzig-violett bezeichnet. Es wurde deswegen versucht, die Eisenchloridreaktion an einer erwärmten Lösung von Ammoniakgummi in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu erhalten. Die erhaltene filtrierte trübe Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten auf einem Uhrglase einige Tropfen Wasser und ein Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Die violette Farbe trat prachtvoll hervor. Es wäre somit zu empfehlen für die Neuauflage der Schweiz. Pharm. die Reaktion in der zuletzt beschriebenen Weise vornehmen zu lassen.

Eine Prüfung auf Umbelliferon, um etwaige Verfälschungen mit Galbanum festzustellen, verlief negativ. Ein alkoholischer Auszug von Ammoniacum mit etwas Ammoniakflüssigkeit versetzt ergab keine blaue Fluoreszenz.

Wie in der Einleitung erwähnt, fand Plugge[1]) im Natriumhypobromid ein charakteristisches Reagens auf Ammoniacum. Wird eine alkoholische Lösung von Ammoniacum mit einem Tropfen Natriumhypobromitlösung versetzt, so färbt sich der einfallende Tropfen rot, nach dem Umschütteln nimmt die Lösung gelbe Farbe an. Da Natriumhypobromit nicht als off. Reagens in der Pharm. aufgenommen ist, wurde die Reaktion mit Natrium hypochloros. sol., das off. ist, versucht. Die Wirkung war dieselbe. Der einfallende Tropfen färbte sich gelbrot und die Lösung nahm nach dem Umschütteln gelbbraune Farbe an. Wie wirkt nun eine Natriumhypochloritlösung auf die anderen off. Umbelliferen Gummiharze, Asa foetida und Galbanum? Der einfallende Tropfen war bei Asa foetida grünlich gelb und die Lösung gelb mit einem Stich ins Grünliche, bei Galbanum war der einfallende Tropfen schwach weiß, die Lösung schwach gelblich. Demnach eignet sich Natrium hypochloros. sol. sehr gut, besonders zum Charakterisieren von Ammoniacum. Diese Reaktion läßt sich auch an den Körnern direkt ausführen. Die frische Bruchfläche der Körner von Asa foetida mit einem Tropfen Natriumhypochloritlösung betupft, färbt sich sofort gelb mit einem Stich ins Grünliche, bei Galbanum sehr schwach gelb und bei Ammoniacum sofort schön rot. Der Einfachheit halber würde die Ausführung dieser Reaktion an der Bruchfläche der Körner vorzunehmen sein.

Bei Asa foetida und Galbanum gab die Randschicht in etwas Alkohol gelöst mit einem Tropfen Eisenchloridlösung eine stark braune

[1]) Arch. d. Pharm. 1883, S. 801.

Färbung. Auch bei Ammoniacum ließ sich die Reaktion nach Löse der Randschicht in etwas Alkohol und nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung zu der filtrierten Alkohollösung durchführen; auch hierbei trat sofort die braune Farbe auf.

Nach dem Vorhergehenden wäre für die Neuauflage der Schweiz Pharm. folgende Pharm.-Vorschrift für Ammoniacum zu empfehlen:

Unregelmässige harte, in der Hand allmählich erweichende rundliche Körner von verschiedener Größe, die außen graugelblich bis gelbbräunlich, auf dem Querbruch porzellanartig weiß sind.

Ammoniakgummi riecht eigenartig aromatisch und schmeckt gewürzhaft bitterlich scharf.

Wird die frische Bruchfläche mit einem Tropfen Natriumhypochlorit betupft, so färbt sie sich rot.

Wird 1 gr Ammoniakgummi mit 10 gr Wasser unter Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten filtriert und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand nach Zusatz einiger Tropfen Wasser mit 1 gr Eisenchlorid versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit kräftig violett (Salicylsäure).

Schüttelt man ein Körnchen der Droge mit Weingeist und filtriert so erhält man eine Flüssigkeit, die sich durch Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid braun färbt.

Wird ein weingeistiger Auszug des Ammoniakgummis mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, so darf die Flüssigkeit keine blaue Fluoreszenz zeigen.

Wird ein Gramm der Droge zweimal mit je 20 cm^3 Aether unter Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und filtriert, so darf der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand nicht mehr als 0,41 g betragen.

Wird die Aetherlösung in 100 cm^3 Petroläther (Sdp. unter 40° eingegossen, so darf nur eine milchige Trübung, aber kein Niederschlag entstehen.

Wird der in Aether unlösliche Anteil zweimal mit je 20 cm^3 Weingeist ausgezogen, der Rückstand getrocknet und gewogen, so darf sein Gewicht nicht mehr als 0,28 g betragen.

Wird das nach der Extraktion mit Aether und Weingeist Zurückbleibende mit Wasser ausgezogen und der Rückstand getrocknet, so darf sein Gewicht 0,06 g nicht übersteigen.

Die Asche der Droge darf nicht mehr als 1,5% betragen.

Schlußbemerkungen.

Bei der Gegenüberstellung der pharmakochemischen Untersuchung der drei persisch-afghanischen Gummiharze ergeben sich sehr interessante Merkmale:

Mit Phloroglucin-Salzsäure färbten sich nur die Körner von Asa foetida auf der frischen Bruchfläche rot.

Mit Salpetersäure wird nur die frische Bruchfläche von Asa foetida malachitgrün.

Beim Betupfen mit einem Tropfen Natriumhypochloritlösung färbt sich die frische Bruchfläche von Asa foetida gelblich mit einem Stich ins Grünliche, von Galbanum schwach gelblich und von Ammoniacum rot.

Die gelbe bräunliche Randschicht von Asa foetida, Galbanum und Ammoniacum in etwas Alkohol gelöst, gibt nach dem Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid zur filtrierten Lösung in Alhohol braune Färbung.

Auf Zusatz von 25%iger Salzsäure zu einem Aetherauszuge färbt sich die Salzsäureschicht nur bei Galbanum sofort gelb. Die gelbe Farbe geht nach 15 Minuten in Kirschrot und im Verlauf von fünf Stunden in Violett über.

Der wässrige Auszug von Ammoniacum gibt nach Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung schmutzig-rote violette Farbe.

Eine alkoholische Lösung von Asa foetida gibt mit einem Tropfen Ammoniak versetzt keine blaue Fluoreszenz, erst beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt die blaue Fluoreszenz nach Ammoniakzusatz auf. Die alkoholische Lösung von Galbanum gibt mit Ammoniak sofort starke, die von Ammoniacum keine Fluoreszenz.

Wie aus vorstehender Gegenüberstellung ersichtlich, ergeben die einzelnen Gummiharze sehr von einander abweichende Reaktionen, die sich somit für die Unterscheidung gut eignen.

Der Abbau der Drogen mit Aether, Fällen des ätherlöslichen Anteils in Petroläther, Lösen des ätherunlöslichen Teils in Alkohol, Ausziehen des Alkoholrückstandes mit Wasser und die Aschebestimmung des ätherunlöslichen Anteils ergeben ebenfalls sehr gute Merkmale zur Beurteilung der Güte der einzelnen Droge, was bei einer Gegenüberstellung noch deutlicher hervortritt:

Wird 1 gr der Droge zweimal mit je 20 ccm Aether ausgezogen und der Rückstand der filtrierten Aetherlösungen getrocknet und gewogen, so muß bei Asa foetida wenigstens 42%, bei Galbanum nicht mehr als 67% und bei Ammoniacum wenigstens 59% in Aether löslich sein.

Gießt man die aus 1 gr erhaltene Aetherlösung langsam in 300 ccm Petroläther ein, so entsteht bei Asa foetida und Galbanum sofort ein

Niederschlag, wohingegen bei Ammoniacum nur eine Trübung her vorgerufen wird. Wird der bei Asa foetida und Galbanum entstan dene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, so muß der getrock nete Petrolätherniederschlag bei Asa foetida wenigstens 10% de Droge und wenigstens 23% des ätherlöslichen Anteils betragen bei Galbanum darf er nicht mehr als 24% der Droge und nich mehr als 37% des ätherlöslichen Anteils ergeben. Das in Petrol äther Lösliche erreiche bei Asa foetida wenigstens 32% der Droge und bei Galbanum wenigstens 40% und höchstens 44% de Droge.

Der Petrolätherniederschlag ist bei Asa foetida und bei Galbanum in einer gesättigten Natriumsalicylatlösung vollständig löslich.

Der Petrolätherniederschlag von Asa foetida und Galbanum, de fraktionierten Mikrosublimation unterworfen, liefert bei beiden dre Sublimate: Bei Asa foetida gibt die erste Fraktion ein Sublimat, das stark nach Vanillin riecht und mit Phloroglucin und Salzsäure ro wird (Vanillin), in der zweiten Fraktion haarlockenförmige Kristalle die in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag geben (Ferulasäure) und in der dritten Fraktion kleine Kristallnädelchen, die mit einem Tropfen Ammoniak versetzt starke blaue Fluoreszenz (Umbelliferon) zeigen. Bei Galbanum be stehen die drei Fraktionen, die sich nur in der Größe der Ausbildung der Kristalle unterscheiden, aus Umbelliferon; die Sublimate geben auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak stark blaue Fluoreszenz.

Der in Aether unlösliche Anteil der Droge wird zweimal mit je 20 ccm Alkohol ausgezogen, der Rückstand getrocknet und gewogen Die Summe der Löslichkeit in Aether und Alkohol muß bei Asa foetida wenigstens 66%, bei Galbanum höchstens 75% und be Ammoniacum wenigstens 71,7% betragen.

Wird der in Alkohol ungelöst gebliebene Anteil solange mit Wasser behandelt, bis das ablaufende Filtrat in Alkohol keine Trübung mehr hervorruft, so muß nach dem Trocknen und Wägen des Rückstandes die Löslichkeit in Wasser bei Asa foetida wenigstens 14%, be Galbanum höchstens 23%, bei Ammoniacum wenigstens 20 und höchstens 23,5% der Droge ergeben.

Der in Aether unlösliche Anteil darf nach dem Verbrennen be den Mandeln von Asa foetida höchstens 6%, bei der Grundsubstanz von Stinkasant höchstens 10%, bei Galbanum nicht mehr als 2,5% und bei Ammoniacum höchstens 1,5% Asche hinterlassen

Zum Schlusse meiner Arbeit ist es mir Bedürfnis, Herrn Prof Dr. A. Tschirch für die freundlichen Ratschläge und rege Förderung meiner Arbeit meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.